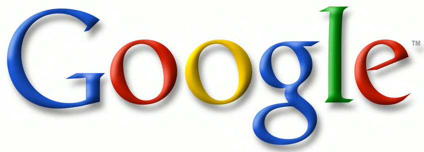


Thaer-Bibliothek





Grandeau,

Agriculturchem. Analysen.

Mit Vorwort von

Henneberg-Göttingen

Verlag von Paul Parey in Berlin.

Handbuch

für

Agriculturchemische Analysen.

Von

Dr. L. Grandeau,
Professor, Director der landwirthschaftlichen Versuchsstation in Nancy.

Mit einem Vorwort

von

Dr. W. Henneberg,
ord. Professor, Director der Versuchsstation in Göttingen.

Mit 46 in den Text gedruckten Holzschnitten.



Thaerbibliotheks-Ausgabe.

BERLIN.
Verlag von Paul Parey.
Verlagshandlung für Landwirthschaft, Gartenbau und Forstwesen.
1884.


SEAL OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA
LET THERE BE LIGHT
1868

Vorwort zur deutschen Ausgabe.

Herr Grandeau hat mir den Wunsch bezeugt, dass ich die von Herrn Petermann besorgte Uebersetzung seines „Traité d'analyse des matières agricoles" bei den deutschen Lesern einführen möchte.

Ich komme dem Wunsche meines verehrten Freundes hiermit nach, obgleich ich überzeugt bin, dass es für jeden, der sich mit dem Buche — selbst nur oberflächlich — bekannt macht, einer solchen Einführung nicht bedarf. Jedenfalls genügt es, darauf hinzuweisen:

dass Herr Grandeau ausser den allgemeiner gebräuchlichen, zum Theil noch nicht veröffentlichte, bemerkenswerthe analytische Methoden von Th. Schloessing und H. Sainte-Claire Deville in seine Zusammenstellung hat aufnehmen können;

dass seine Darstellung alle die Vorzüge besitzt. die uns in den Publikationen unserer westlichen Nachbarn so angenehm zu berühren pflegen, und

dass der Uebersetzer, Herr Petermann, sich in der seltenen Lage befindet, die deutsche und französische Sprache auch in ihren technischen Ausdrücken gleichmässig zu beherrschen.

Möge dem Buche auch in seinem neuen Gewande die verdiente freundliche Aufnahme nicht fehlen!

Göttingen,
im October 1878.

W. Henneberg.

Vorwort des Verfassers.

Unsere Kenntnisse in der Agriculturchemie beruhen ausschliesslich auf der Analyse. Die Waage allein kann uns über die leider noch so wenig gekannten Umwandlungen aufklären, welchen die Mineralsubstanz bei ihrem Kreislaufe durch die an der Oberfläche des Erdballs lebenden Wesen unterworfen ist. Die auf das Studium der Pflanzen und Thiere, des Mittels, in welchem diese und jene entstehen, sich entwickeln und vergehen: Luft, Boden und Wasser angewendete Analyse bildet jedenfalls einen der fruchtbarsten und wichtigsten Zweige unserer Kenntnisse in der Landwirthschaft.

Der in Frankreich wieder zur Geltung gebrachte höhere landwirthschaftliche Unterricht, mit dem die Ausbreitung der Versuchsstationen zusammenfällt, lassen mich annehmen, dass die Veröffentlichungen eines Buches, das in gedrängter Weise die zur Untersuchung der landwirthschaftlich wichtigen Stoffe empfehlens-

werthesten Methoden enthält, zeitgemäss ist und von all den jungen Chemikern, welche sich der auf die Landwirthschaft angewendeten Chemie widmen wollen, mit Freuden begrüsst werden wird. Gleichzeitig hoffe ich, einem im Schoosse der Société des agriculteurs de France wiederholt lautgewordenen Wunsche zu entsprechen und durch Herausgabe eines Lehrbuchs, welches die zur Analyse des Ackerbodens, der Düngemittel, der pflanzlichen und thierischen Producte einzuschlagenden Methoden systematisch geordnet enthält, eine wesentliche Lücke in der wissenschaftlichen Literatur Frankreichs auszufüllen.

Ich habe mich bemüht, für jeden einzelnen Fall ein Verfahren anzugeben, welches man mit Vertrauen einschlagen kann, und welches ich nach einer langjährigen Erfahrung und nach eingehenden Studien der auf die landwirthschaftliche Production bezüglichen chemischen Probleme empfehlen kann. Das am Eingange des Buches befindliche ausführliche Inhaltsverzeichniss enthebt mich der Nothwendigkeit, im Vorworte auch nur annähernd die in meinem Lehrbuche behandelten Gegenstände aufzuführen.

Die Arbeiten der Directoren der deutschen Versuchstationen, besonders die von Henneberg, Wolff, Stohmann u. s. w. habe ich häufig benutzt.

Zu ganz besonderem Danke bin ich meinem lieben und gelehrten Freunde Th. Schloesing, Director der Ecole d'application des manufactures de l'Etat, Professor am Conservatoire des arts A métiers, für das meinem Buche geschenkte Interesse und für die seinerseits mir zu Theil gewordene Unterstützung verpflichtet. Die Veröffentlichung der bis jetzt fast ausschliesslich von seinen Hörern gekannten, so genauen und eleganten Methoden Schloesing's bildet den eigentlich originellen Theil meines Lehrbuches und drücke ich meinem Freunde für die Liberalität, mit welcher mir derselbe seine grössten, theils unveröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie zur Verfügung gestellt hat, meinen verbindlichsten Dank aus, überzeugt, dass meine Leser denselben theilen werden.

Meinem hochverehrten Lehrer Henri Sainte-Claire-Deville bin ich ebenfalls zu Dank verbunden für die Ueberlassung der bis jetzt unveröffentlichten, seinen Vorlesungen über analytische Chemie an der Ecole normale supérieure entnommenen Methoden zur Analyse der Wässer, Kalksteine u. s. w.

Ich veröffentliche dieses Buch in der Hoffnung, dass die Chemiker der französischen und ausländischen Versuchsstationen, von denen ich mehrere zu meinen Schülern zu zählen die Ehre habe, in

diesem Lehrbuche einen sicheren, präcisen, auf der Höhe des gegenwärtigen Standes unserer Wissenschaft stehenden Führer, den sie bei Ausführung ihrer Arbeiten vertrauensvoll befolgen können, finden werden.

Allen denen meiner Leser, welche mich auf etwaige Mängel oder auf Verbesserungen der empfohlenen Methoden aufmerksam machen wollen, werde ich zu grossem Danke verpflichtet sein und können sich dieselben versichert halten, dass ich alle mir von Fachmännern zugehenden Mittheilungen gewissenhaft prüfen und bei einer neuen Auflage berücksichtigen werde.

Die vorliegende deutsche Ausgabe rührt von meinem Freunde und früheren Mitarbeiter, Herrn Professor Dr. A. Petermann in Gembloux her, welchem ich für die auf die Uebersetzung verwendete Mühe und Sorgfalt hiermit öffentlich meinen aufrichtigsten Dank ausspreche. Es gereicht mir zur ganz besonderen Genugthuung, dass sich mein verehrter Freund, der auf dem Gebiete der Agriculturchemie so berühmte Professor Dr. W. Henneberg, bereit erklärt hat, mein Buch, welches übrigens zum Theil ihm gehört, da seine Methoden seit mehr als 10 Jahren in meinem Laboratorium zur Anwendung kommen, dem deutschen Publikum in wohlwollender Weise zu empfehlen.

Nancy, October 1878.

L. Grandeau.

Inhalts-Verzeichniss.

I. Kapitel.

Allgemeine analytische Methoden.

I. Vorbemerkungen.

II. Bestimmung des Wassers und der Trockensubstanz.

III. Darstellung und Bestimmung der Asche.

IV. Bestimmung der organischen Substanzen.

V. Bestimmung des Stickstoffs mittelst Natronkalk.

VI. Bestimmung der Salpetersäure.

VII. Bestimmung des Ammoniaks.

VIII. Bestimmung der Kohlensäure.

IX. Bestimmung der Phosphorsäure.

A. Genaue Bestimmung der Phosphorsäure.

B. Bestimmung der Phosphorsäure mittelst Molybdänlösung.

C. Bestimmung der Phosphorsäure im Beisein von Eisen allein.

D. Bestimmung der Phosphorsäure mittelst Uranlösung.

E. Bestimmung der Phosphorsäure bei Abwesenheit von Eisen und Thonerde.

F. Bestimmung der in citronensaurem Ammoniak löslichen Phosphorsäure.

X. Bestimmung des Kali's.

XI. Bestimmung der Salzsäure.

XII. Analyse der Silicate.

XIII. Gebläse zur Erzielung hoher Temperaturen.

II. Kapitel.

Analyse des Ackerbodens, der Bodenverbesserungsmittel und des Wassers.

I. Die Probenahme.

II. Mechanische Bodenanalyse.

III. Die physikalisch-chemische Analyse des Ackerbodens.

IV. Die chemische Analyse des Ackerbodens.

III. Kapitel.

Analyse der Handelsdünger.

V. Analyse der phosphorsäurehaltigen Dünger.

I. Phosphorit. — Coprolith.

II. Präcipitirter phosphorsaurer Kalk. — Knochenkohle. — Knochenasche.

VI. Stickstoff-Phosphorsäure-Dünger.

I. Knochenmehl. — Knochendrehspähne. — Knochenkohle der Zucker-Raffinerien.

II. Superphosphat. — Phosphoguano. — Aufgeschlossener Peruguano.

III. Peruguano.

IV. Poudrette, Kuchen von Leim- und von Fischabfällen.

VII. Kali-Phosphorsäure-Dünger.

Asche von Holz, Steinkohle und Torf.

VIII. Kali-Dünger.

Stassfurter Kalisalze. — Kalisalze der „Salines du midi" Rübenkalisalze. — Chlorkalium und kohlensaures Kali.

IX. Analyse der gemischten Dünger.

A. Bestimmung der in Wasser löslichen Substanzen.

B. Bestimmung der in Wasser unlöslichen Substanzen.

IV. Kapitel.

Analyse der Pflanzen und ihrer wichtigsten Produkte.

I. Analyse der Pflanzen.

A. Vollständige Analyse des Tabaks.

B. Zusammensetzung des Tabaks.

C. Bestimmung und Trennung der Weinsteinsäure.

D. Bestimmung des Tannins.

E. Analyse der Pflanzenaschen.

(Methode von Schlösing.)

II. Futteranalyse.

(Weender Methode.)

I. Grünfutter. — Heu. — Stroh.

II. Körner und Samen. — Oelkuchen. — Brod. — Kleie u. s. w.

III. Zuckerrüben. — Futterrüben. — Turneps. — Zuckerhirse. — Zuckerrohr u. s. w.

II. Analyse des Weins. — Verfälschungen.

III. Analyse des Mostes, der Bierwürze. — Melasse.

IV. Analyse des Essigs. — Verfälschung.

V. Kapitel.

Analyse animalischer Produkte.

I. Abgekürzte Analyse des Stallmistes.

II. Vollständige Analyse des Stallmistes.

III. Analyse des Harns.

IV. Feste Excremente.

V. Untersuchung der Schafwolle.

VI. Milch und Produkte der Milchwirthschaft.

A. Analyse der Milch und Untersuchung auf ihre Verfälschung.

B. Analyse des Rahmes.

C. Analyse der Butter.

D. Analyse des Käses.

Anhang.

Tabellen zur Berechnung der Analysen.

I. Kapitel.

Allgemeine analytische Methoden.

Vorbemerkungen. — Bestimmung des Wassers und der Trockensubstanz. — Darstellung und Bestimmung der Asche. — Bestimmung der organischen Substanz. — Bestimmung des Stickstoffs in organischen Substanzen. — In Nitraten. — Bestimmung des Ammoniaks. — Bestimmung der Kohlensäure. — Genaue Bestimmung der Phosphorsäure. — Bestimmung der Phosphorsäure mittelst molybdänsauren Ammoniaks. — Bestimmung derselben im Beisein von Eisen allein. — Bestimmung der Phosphorsäure mittelst Uranlösung — Bestimmung derselben bei Abwesenheit von Eisen und Thonerde. — Bestimmung der in citronensaurem Ammoniak löslichen Phosphate. — Bestimmung des Kalis. — Bestimmung der Salzsäure. — Analyse der Silicate nach Sainte Claire Deville.

I. Vorbemerkungen.

1. — **Die Wichtigkeit der Wahl der Methoden.** — Die Wahl der von den agriculturchemischen Laboratorien zu wissenschaftlichen Untersuchungen, sowie zur Analyse von Düngemitteln, Erdproben, Futterstoffen u. s. w. . . . anzuwendenden Methoden ist ein höchst wichtiger Punkt, welchen wir zunächst besprechen werden. Der Chemiker muss die Wahl der einzuschlagenden Methoden von dem Grade der Genauigkeit abhängig machen, welchen er bei Ausführung von Untersuchungen anstrebt und welchen dieselben zur Erreichung des gesteckten Zieles erfordern. Handelt es sich z. B. um Untersuchungen über die Salpetersäurebildung im Erdboden, so muss man die exactesten Methoden, welche die analytische Chemie zur Bestimmung des Ammoniaks und der Salpetersäure besitzt, anwenden, ohne die Zeitdauer und die Schwierigkeit der Operation in Betracht zu ziehen, da man bei einer wissenschaftlichen Untersuchung immer die beste, die

sicherste Methode wählen muss, selbst wenn sie viel Zeit erfordern sollte.

Handelt es sich dagegen z. B. um Bestimmung der Salpetersäure in einem zusammengesetzten, oft wenig homogenen Dünger, so muss man vor Allem auf eine gute Probenahme achten und kann dann zur Analyse eine der schnell auszuführenden Methoden wählen, selbst wenn dieselbe in Bezug auf Genauigkeit hinter einer streng-wissenschaftlichen Methode in etwas zurückbleiben sollte. Man begnügt sich in diesem Falle mit einem möglichst annähernden Resultate, welches bei der Anwendung der von uns später zu besprechenden Methoden immer die Grenzen der Genauigkeit überschreitet, auf welche man überhaupt in Anbetracht der Schwierigkeit der Probenahme und der Zubereitung der Probe rechnen kann. Ebenso wird der Chemiker bei Untersuchung von Erdproben Futtermitteln, des Stalldüngers u. s. w. in den meisten Fällen zu schnell ausführbaren, genügend annähernde Resultate liefernde Methoden seine Zuflucht nehmen, dagegen die streng wissenschaftlichen, aber vielleicht langwierigen Methoden für alle die Fälle aufheben, bei denen von der absolut genauen Bestimmung eines Elementes die Entscheidung irgend einer wissenschaftlich oder praktisch wichtigen Frage abhängt. Die Untersuchung der Futtermittel nach der Weender Methode z. B. liefert vollständigen Aufschluss über den Nährwerth eines Futtermittels; handelt es sich dagegen um eine vollständige Untersuchung einer Pflanze bei physiologischen Experimenten, so wird man mit Vortheil die in einem besonderen Kapitel behandelten Methoden zur Bestimmung der einzelnen organischen Verbindungen anwenden.

2. — **Das zu erreichende Ziel.** — Die Entwickelung der Agriculturchemie hängt wesentlich von dem Umstande ab, dass eine grosse Anzahl Analysen, unter genau festgestellten Bedingungen entnommener Proben von Ackerböden, Pflanzen-, Futter- und Düngemitteln ausgeführt werden, und zwar nach exacten, möglichst schnellen und übereinstimmenden Methoden, damit die erhaltenen Resultate, selbst wenn sie von verschiedenen Chemikern abstammen, eine Vergleichung unter sich zulassen. Die Nothwendigkeit, eine grosse Anzahl von Analysen vergleichen zu müssen, die durch die Natur der landwirthschaftlichen Produkte bedingten Veränderungen ihrer Zusammensetzung, machen es im höchsten Grade wünschenswerth, dass sich die Chemiker, welche sich den so anziehenden und lohnenden Untersuchungen widmen, die den

Hauptzweck der landwirthschaftlichen Versuchsstationen bilden, über die Anwendung gleicher Methoden verständigen und hierbei so viel als möglich schnelle, genügend exacte, den strengwissenschaftlichen, oft aber einen grossen Zeitaufwand erfordernden Methoden vorziehen. Sie können auf diese Weise die Zahl der Vergleichsobjecte beträchtlich vermehren. Dies ist um so wichtiger, da einige Hundert unter diesen Bedingungen ausgeführte Erd- oder Pflanzenanalysen die Lösung der landwirthschaftlichen Fundamentalfragen mehr fördern werden, als einige mit der grössten wissenschaftlichen Genauigkeit ausgeführte, aber sich nur auf einige wenige Proben erstreckende Bestimmungen.

Von diesen Principien ausgehend, welche ich seit beinahe zwölf Jahren bei den unter meiner Leitung in der landwirthschaftlichen Versuchsstation zu Nancy ausgeführten Arbeiten befolge, werde ich diejenigen analytischen Methoden beschreiben, für welche ich mich nach vielfachem Probiren entschieden habe. Es erscheint mir kaum nöthig anzuführen, dass ich gern bereit bin, die von mir empfohlenen Methoden durch bessere, zu meiner Kenntniss gelangende zu ersetzen.

3. — **Allgemeiner Plan.** — Jedesmal, wo es thunlich ist, werde ich neben der Beschreibung der strengwissenschaftlichen Methoden derjenigen Erwähnung thun, welche schneller zum Ziele führen und dabei doch genügend genaue Resultate liefern. Ich überlasse es meinen Lesern, in jedem einzelnen Falle und je nach dem Zwecke der Analyse sich für die eine oder die andere Methode zu entscheiden und füge ich nur noch hinzu, dass ich diejenigen der schnell auszuführenden Methoden, welche eine genügende Zuverlässigkeit nicht bieten, ausgeschlossen und unter den bekannten nur diejenigen aufgenommen habe, deren Genauigkeit von mir selbst geprüft worden ist.

Um häufige Wiederholungen zu vermeiden, werde ich zunächst die zur Bestimmung der in landwirthschaftlich wichtigen Stoffen am häufigsten vorkommenden Körper angewendeten Methoden besprechen. — In den folgenden Kapiteln werde ich die Anwendung dieser allgemeinen Methoden in speciellen Fällen berücksichtigen. Diese Eintheilung erlaubt eine Abkürzung der Beschreibungen und bietet dem Leser den Vortheil, den in jedem besonderen Falle einzuschlagenden Weg gedrängt beschrieben zu finden.

So behandeln wir z. B. im ersten Kapitel die zur Bestimmung des Ammoniaks angewendeten allgemeinen Methoden, dagegen in den einzelnen Abschnitten: atmosphärische Luft, Ackerböden,

Wasser, Stalldünger, die durch die Natur der zu untersuchenden Stoffe bedingten Abänderungen dieser Methoden.

II. Bestimmung des Wassers und der Trockensubstanz.

4. — **Verschiedene Methoden der Austrocknung.** — Die Temperatur, bei welcher die landwirthschaftlich wichtigen Stoffe ihr Wasser verlieren, ohne eine Zersetzung zu erleiden, ist mit der Natur derselben sehr veränderlich. Während einige (Phosphorite, Coprolithe, Knochenasche etc.) ohne wesentliche Zersetzung die Rothgluth ertragen, so zersetzen sich andere (Horn, organische Flüssigkeiten, Stärkemehl) schon unter dem Kochpunkte des Wassers. Die meisten der von uns zu untersuchenden Substanzen entwickeln unter Einfluss der Wärme nur Wasser, einige Ammoniak oder andere bei niedriger Temperatur flüchtige Verbindungen. Für derartige Körper ist es nöthig, die Austrocknung in einem Strome eines der Natur des zu untersuchenden Objectes angepassten Gases vorzunehmen.

Die hauptsächlichsten zur Austrocknung angewendeten Methoden sind folgende:

1. Austrocknung an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur.
2. Austrocknung bei gewöhnlicher Temperatur im trocknen, mehr oder weniger luftleeren Raume.
3. Austrocknung im Gay-Lussac'schen Trockenschrank (97 bis 98° C.).
4. Austrocknung im Gastrockenschranke.
5. Austrocknung im Oeltrockenschranke.
6. Austrocknung in einem über 100° erhitzten Gasstrome.

5. — **Austrocknung an der Luft.** — Man bringt die gröblich zerkleinerte Substanz (Pflanzen, Erdproben) in ein auf 105 bis 110° erhitztes Luftbad. Nach vollständigem Austrocknen breitet man dieselbe in einem geschlossenen, staubfreien Lokale auf grossen Papierbogen aus und überlässt dieselbe 10 bis 12 Stunden sich selbst. Die vorher getrocknete Substanz nimmt jetzt eine gewisse Menge Feuchtigkeit auf, welche bei mittleren Feuchtigkeitsverhältnissen der Luft für jede Substanz nahezu constant ist. Dann bringt man die so getrocknete Probe in hermetisch verschlossene Gefässe und erhält auf diese Weise „die lufttrockene Substanz". (S. Analyse des Ackerbodens und der Futtermittel).

6. — **Austrocknung bei gewöhnlicher Temperatur im**

trocknen, mehr oder weniger luftleeren Raume. — Die einfachste Art dieser Austrocknung besteht darin, dass man eine 4 bis 5 Liter fassende Glasglocke mit doppeltem Tubulus mit trockner Kohlensäure füllt. Zu diesem Zweck wird eine unten abgeschliffene, gut gefettete Glocke auf eine Glasplatte über ein mit frisch ausgeglühtem Kalk gefülltes Glasschälchen gestellt, welches auf einem Glastriangel ein Uhrglas mit der zu trocknenden, beziehentlich vorher gewogenen Substanz trägt. Nachdem man alle unter der Glocke befindliche atmosphärische Luft durch einen Strom trockner Kohlensäure verdrängt hat und sicher ist, dass die Glocke vollständig mit Kohlensäure gefüllt ist, schliesst man beide im Tubulus befindliche Röhren. Nach kurzer Zeit hat der Kalk die Kohlensäure absorbirt und eine genügend starke Luftverdünnung bewirkt, welche die Verdunstung des in der zu trocknenden Substanz befindlichen Wassers wesentlich befördert. Der so entstehende Wasserdampf wird seinerseits schnell vom Aezkalk absorbirt und man erreicht so ziemlich schnell das Austrocknen von Substanzen, welche sich bei einer höheren Temperatur, als die der Luft schon zersetzen würden. Man kann auch in gewissen Fällen neben die Schaale mit Aetzkalk eine solche mit concentrirter Schwefelsäure stellen, was die Austrocknung wesentlich beschleunigt.

7. — **Austrocknung bei 100°.** — Wenn das in der zu untersuchenden Substanz enthaltene Wasser bei 100° ausgetrieben werden kann, so bedient man sich des Gay-Lussac'schen Trockenschrankes, dessen Beschreibung ich für überflüssig halte. Zur Speisung desselben soll man die Anwendung des gewöhnlichen Wassers vermeiden, denn die Krusten, welche sich auf dem kaum 5 bis 10 mm. dicken Boden bilden, können Explosionen verursachen. Die Temperatur des Trockenschrankes übersteigt nicht 97 bis 98°. Die Nothwendigkeit, in dem Apparate Luft circuliren zu lassen und die abkühlende Wirkung der Thüre verhindern das Steigen der Temperatur bis auf 100°.

8. — **Austrocknung bei mehr als 100°.** — In den Fällen, wo eine Temperatur über 100° zur Austrocknung nöthig ist, wendet man einen Oeltrockenschrank an, der eine Temperatursteigerung bis auf 250° ermöglicht. Die Anwendung eines Wärmeregulators ist unumgänglich nothwendig, jedenfalls muss man auch ein Thermometer in der hiezu angebrachten Oeffnung befestigen. Zur Austrocknung sehr voluminöser Substanzen, wie Futtermittel, Holz u. s. w. kann man auch einen Lufttrockenschrank anwenden; auch in

diesem Falle ist die Anwendung eines Gas-Regulators von grossem Vortheil.

9. — **Austrocknung im Gasstrome bei 100° oder unter 100°.** — Es giebt Substanzen, z. B. Guano, Harn, in welchen man das Wasser nicht nach einer oder der andern der beschriebenen Methoden bestimmen kann, weil dieselben, gleichzeitig mit dem Wasser, einen Theil ihres Stickstoffs in der Form von Ammoniak verlieren; andere Substanzen entwickeln Kohlensäure und andere Produkte, welche man genöthigt ist, aufzusammeln und zu wägen, um ihr Gewicht vom Gesammtverluste, welche die zu analysirende Substanz während des Trocknens erlitten hat, abzuziehen. Das bei derartigen Körpern anzuwendende Verfahren werden wir in jedem einzelnen Falle beschreiben.

10. — **Bestimmung der Trockensubstanz.** — Kennt man das ursprüngliche Gewicht der zu trocknenden Substanz und deren Verlust während des Trocknens, so erfährt man das Gewicht der Trockensubstanz durch einfache Subtraction. Die gefundene Zahl repräsentirt die Gesammtmenge der organischen Trockensubstanz und der Asche. Um die Menge der organischen Trockensubstanz allein zu erfahren, muss man die Substanz einäschern und die resultirende Asche in Abzug bringen. Hierzu bedient man sich der im folgenden Kapitel beschriebenen Methode.

III. Darstellung und Bestimmung der Asche.

11. — **Methode von Schlösing.** — Man kann nicht darauf rechnen, dass die durch Verbrennen einer Substanz, z. B. eines organischen Gewebes, erhaltene Asche genau die in derselben enthaltenen Mineralsubstanzen repräsentire. Unter Einfluss der zur Verbrennung nöthigen Temperatur können die schwefelsauren Salze durch die Kohle reducirt und, wenn man stark genug erhitzt, um die letzten Spuren Kohle zu verbrennen, können die Chloralkalien durch den durch die Schaale gehenden Luftstrom in beträchtlicher Menge fortgerissen werden. Um diese Verluste zu vermeiden, muss man sich bemühen, die organische Substanz bei möglichst niederer Temperatur zu verbrennen und die Luft möglichst wenig erneuern. Das folgende von Th. Schlösing[1]) angegebene Verfahren entspricht diesen Bedingungen.

[1]) Vorlesung über Analyse, gehalten am Conservatoire des arts et métiers und an der Ecole d'application des manufactures de l'Etat. Unveröffentlicht.

12. — **Beschreibung des Apparates.** — Die zu verbrennende Substanz bringt man in das Platinschiffchen N. (Fig. 1.) und wägt dasselbe am Besten in einem Glasröhrchen, da die später zu wägende Asche durch das in mehr oder weniger grosser Menge vorhandene kohlensaure Kali sehr hygroscopisch ist.

Das Schiffchen besteht einfach aus einem zu einem Halbcylinder aufgerollten Platinbleche, von dem das eine Ende aufgebogen ist, um das Herausziehen des Schiffchens mittelst eines Hakens zu ermöglichen. Damit man bei dieser Operation kein Herausschleudern der Substanz bewirke, so lasse man im Schiffchen an dem aufgebogenen Ende einen freien Raum von 1 bis 2 Centimeter. Das Platinschiffchen bringt man in eine weite, in einem leicht geneigten Verbrennungsofen befindliche Porcellanröhre und misst die Entfernung des Schiffchens vom Ende der Röhre, um das Herausziehen zu erleichtern.

Hinter das Schiffchen (Fig. 1) bringt man einen etwas festen Asbestpfropfen und stellt so eine Art poröse Platte her, durch welche der Gasstrom streichen muss, ehe er die Substanz erreicht und welcher auch das nach hinten Destilliren der theerartigen Zersetzungsprodukte verhindert, die beim Herausziehen des Schiffchens dem Platin anhaften und Wägungsfehler verursachen würden.

Die Röhre T ist an beiden Enden mit zwei, die Glasröhren a und b tragenden Korken verschlossen; die Röhre a dient zum Eintritt eines Stromes von Kohlensäure, der im continuirlichen Apparate AB entwickelt, in C gewaschen und in D durch doppelkohlensaures Natron von etwa mitgerissener Säure befreit wird. Die Röhre b ist mit einem Will'schen Apparate G verbunden, der etwas Wasser enthält und nur dazu dient, den Gang des Gasstromes zu beobachten.

13. — **Gang der Verbrennung.** — Sobald man annehmen kann, dass der ganze Apparat mit Kohlensäure gefüllt ist, so lässt man den Strom nur noch langsam durchstreichen und beginnt die Röhre zu erhitzen, indem man die dunkle Rothgluth nicht übersteigt. Die theerartigen Verbrennungsprodukte werden von dem Gasstrome weggeführt, verdichten sich in dem unteren und kälteren Theile der Porcellanröhre und fliessen durch die Röhre b ab, welche man möglichst tief stellt. Gleichzeitig entwickelt sich ein brennbares Gas. Da die Verbrennung in einem Strome von Kohlensäure ausgeführt wird, kann die Temperatur im Innern der Röhre nicht so hoch steigen, als zur Bildung eines schmelzbaren Silicates oder zur Schmelzung der kohlensauren Alkalien, welche die Kohle

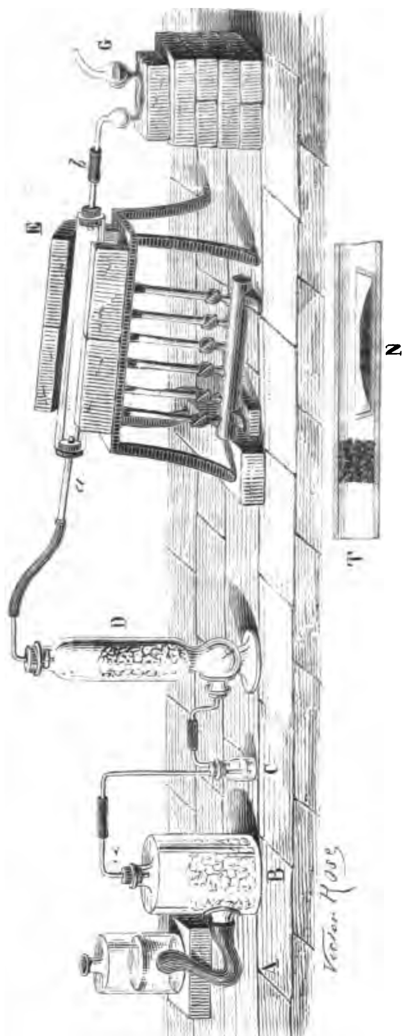


Fig. 1.
Apparat zur Einäscherung organischer Substanzen bei niedriger Temperatur.

einhüllen und dessen vollständige Verbrennung verhindern würden, nöthig ist.

Sobald die Entwickelung der brennbaren Gase aufgehört hat, unterbricht man den Kohlensäurestrom und ersetzt ihn durch einen langsamen Sauerstoffstrom. Die Substanz entzündet sich jetzt, aber nur ganz allmälig, da der in geringer Menge zuströmende Sauerstoff durch die Kohlensäureatmosphäre stark verdünnt ist. Die Verbrennung schreitet von einem Ende zum andern fort und ist beendet, sobald sich reiner Sauerstoff entwickelt. Dann schliesst man die Gasbrenner und lässt nur noch so viel Sauerstoff durch den Apparat streichen, um ein Zurücksteigen während des Erkaltens zu verhindern; schliesslich nimmt man das Schiffchen heraus und bringt es in sein Glasetui.

Verfährt man in der vorgeschriebenen Weise, so genügen 5 bis 6 Liter Sauerstoff, um ungefähr 10 Gr. organische Substanz zu verbrennen. Da sich bei dieser Methode die Temperatur erst dann steigert, sobald man Sauerstoff zulässt, so hat man keinen Verlust zu befürchten und man erhält so kohlenstofffreie, weisse Aschen.

Gewisse Substanzen, z. B. die Getreidekörner, müssen vorher in verschlossenen Gefässen verkohlt werden, weil sie decrepitiren, wenn man sie erhitzt. In diesem Falle muss man die gewogene Substanz in einem bedeckten Tiegel kaum bei dunkler Rothgluth verkohlen, die verkohlte Substanz in ein Schiffchen bringen und im Uebrigen verfahren, wie angegeben.

14. — **Die Einäscherung von Holz.** — Wenn man die Asche von nur geringe Mengen Mineralsubstanzen enthaltenden Körpern, z. B. von Holz, analysiren will, so muss man ein zu grosses Volumen verbrennen, als dass man sich der Schlösing'schen Methode bedienen könnte. In solchen Fällen bringt man die einzuäschernden Körper in einen grossen Tiegel, der nur eine Oeffnung besitzt, die man unvollkommen mit einigen Kieselsteinen verschliesst. Der Tiegel wird mässig erhitzt, und sobald die Verbrennung beendet ist, der Deckel ein wenig gelüftet, wodurch man einen den Tiegel durchstreichenden Luftstrom erzeugt, welcher die Kohle nach und nach bei niedriger Temperatur verbrennt.

Will man Asche von Holz in etwas beträchtlicher Menge darstellen, so kann man sich eines gewöhnlichen, mit grosser Sorgfalt gereinigten Ofens bedienen, in welchem man das vorher an der Luft oder besser noch im Trockenschranke getrocknete, in dünne Stücke gespaltene Holz aufschichtet und mit Hülfe eines unter den Feuerrost geleiteten Gasstromes anbrennt. Man regelt die Ver-

brennung, indem man den Zug vermindert, und erreicht so bei geschickter Leitung derselben eine sehr weisse Asche. Die quantitative Bestimmung der Aschenmenge führt man mit einer mittleren Probe im Sauerstoffstrome aus.

IV. Bestimmung der organischen Substanz.

15. — **Annähernde Bestimmung.** — Bis jetzt haben wir die Bestimmung 1° des Wassers, 2° der Trockensubstanz, 3° der Asche besprochen. Wir gelangen nun zur Bestimmung der organischen Substanz. In einer grossen Anzahl von Fällen genügt die mit Sorgfalt ausgeführte Methode von Schlösing, um die Gesammtmenge der organischen Substanzen in einem landwirthschaftlich wichtigen Produkte zu bestimmen, da die Gegenwart des Sauerstoffs gestattet, die Verbrennung bei einer Temperatur vorzunehmen, bei welcher der kohlensaure Kalk noch nicht zersetzt wird.

Wenn man einen vorher getrockneten Ackerboden oder den Verdampfungsrückstand eines Wassers in einer Platinschaale an der Luft geglüht hat, so muss man, ehe man die Asche wägt, den Rückstand mit einigen Tropfen einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak befeuchten und wieder bis auf 150—160° erhitzen. Auf diese Weise führt man den etwa in Aetzkalk verwandelten kohlensauren Kalk wieder in kohlensauren Kalk über.

Diese Bestimmungsweise der organischen Substanz giebt nur annähernde Resultate; wenn dieselben auch für manche Fälle genügen, so kann die Methode nicht befolgt werden, sobald es sich um eine genaue Bestimmung des Kohlenstoffs, Wasserstoffs, Sauerstoffs und Stickstoffs eines Körpers handelt.

16. — **Methode von Schlösing.** — Um die Bestimmung dieser Elemente mit Genauigkeit auszuführen, muss man zur Elementaranalyse seine Zuflucht nehmen. Eine grosse Anzahl Methoden sind von verschiedenen Chemikern vorgeschlagen worden; sie beruhen sämmtlich auf der Oxydation des Kohlenstoffs und Wasserstoffs und deren Ueberführung in Kohlensäure und Wasser. Die hier zu beschreibende Methode ist von Th. Schlösing angegeben worden und ist die an der Versuchsstation zu Nancy ausschliesslich angewendete.

17. — **Beschreibung des Apparates.** — Wir beginnen mit der Beschreibung des Apparates und seiner einzelnen Theile. (Fig. 2.)

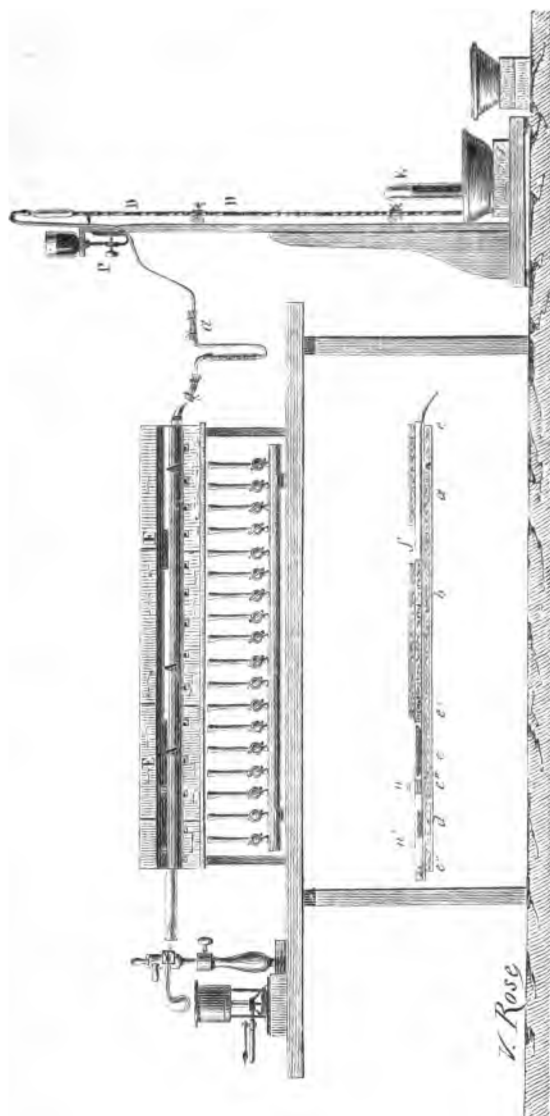


Fig. 2.
Apparat zur Bestimmung der organischen Substanz.

a = Schicht reducirtes Kupfer,
b = Schicht Kupferoxyd,
c = Schiffchen mit der zu verbrennenden Substanz,
d = Schiffchen mit kohlensaurem Bleioxyd,
e, e', e'', e''' = Asbestpfropfen,
f = Oeffnung zur Ueberwachung der Verbrennung.

Die Verbrennungsröhre ist von böhmischem Glase und auf der Seite, wo die Verbrennungsprodukte entweichen sollen, ist sie ein wenig nach unten gebogen, um zu vermeiden, dass das bei der Verbrennung entstehende Wasser mit dem heissen Theile der Röhre in Berührung komme.

An der Stelle, wo die Biegung der Röhre beginnt, bei e, befindet sich ein Asbestpfropf, der eine ungefähr 25 Cm. lange Schicht reducirten Kupfers abschliesst, ihr folgt eine gleich lange Schicht von oxydirten Kupferdrehspähnen, welche durch den Asbestpfropf e' gehalten werden.

Die Verbrennungsröhre, welche bis zur Rothgluth erhitzt werden muss, befindet sich in Sand gebettet in einem Kupferrohre, welches man direct auf den Verbrennungsofen legt. Zwischen e' und e'' hat man die obere Hälfte des kupfernen Cylinders ausgeschnitten, um den Gang der Analyse beobachten zu können, jedoch lässt man die ringförmigen Stücke n und n' stehen, um ein Biegen der Glasröhre während der Verbrennung zu vermeiden. Bei f ist ebenfalls eine Oeffnung in dem Kupferrohre zur Beobachtung der Oxydation im Verbrennungsrohr.

18. — **Aufstellung des Apparates.** — Um den Apparat aufzustellen, verschliesst man zunächst das Fenster f, indem man um das Kupferrohr ein Blatt Papier wickelt, führt die Glasröhre in seine Hülle und befestigt sie mittelst Asbestpfropfen, so dass sie so genau wie möglich in der Axe des Kupferrohrs zu liegen kommt. Dann stellt man beide Röhren aufrecht und füllt unter leichtem Klopfen den zwischen der Verbrennungsröhre und dem Cylinder freigebliebenen ringförmigen Raum mit feinem trockenen Sand an. Sobald man bis e' gefüllt hat, schliesst man mit einem Asbestpfropf und kann dann der Röhre wieder seine horizontale Lage geben. Man entfernt schliesslich den das Fenster f verschliessenden Sand, füllt den noch freigebliebenen halbcylinderförmigen Theil der Röhre e' e'' und führt bei n und n' einen Asbestpfropfen ein.

19. — **Gang der Analyse.** — Wir setzen voraus, dass wir in einer Substanz den Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und die Asche bestimmen wollen. Man beginnt damit die Röhre

zu trocknen, indem man schwach erhitzt und mit Hülfe der Quecksilberpumpe und einer Trockenröhre einen langsamen Strom trockne Luft durch den Apparat saugt. Die Verbindung der Verbrennungsröhre mit dem Aspirator DD wird mit Hülfe eines ungefähr 7 Cm. langen starken Kautschuckschlauchs erreicht, welcher über ein Bleirohr gesteckt und mit Messingdraht befestigt ist. Das Bleirohr wird seinerseits unter Anwendung von Kitt luftdicht mit dem Aspirator verbunden. Hat man sehr dicken Kautschuck, so kann man statt des Bleirohrs einen 50 bis 60 Cm. langen Schlauch anwenden.

Bald sieht man die Feuchtigkeit sich an dem ausgezogenen Theile der Röhre verdichten; man vertreibt sie durch schwaches Erhitzen und schliesslich bemerkt man nur noch Spuren von Wasser, die man vollständig vertreibt, wenn man die Röhre schliesst und die Luft auspumpt. Während man die Röhre erkalten lässt, wägt man in einem verschlossenen Glasröhrchen das Schiffchen und die zu untersuchende Substanz, ferner in einem zweiten Schiffchen 0.900 bis 1 Gr. reines und trocknes kohlensaures Blei, welches man nach dem Wägen auf ein Sandbad stellt, damit es keine Feuchtigkeit aufnimmt.

Andrerseits füllt man ein Chlorcalciumrohr in der in Fig. 3 dargestellten Weise, Das Chlorcalcium muss 2 Stunden lang noch unter dunkler Rothgluth erhitzt werden und wird dann in der Röhre C auf einen kleinen Asbestpfropf geschüttet. Auf das Chlorcalcium bringt man ein kleines, unten zugeschmolzenes Röhrchen a, welches bestimmt ist, die grösste Menge des Wassers aufzunehmen und verschliesst dann mit einem Korke d, der mit einer glatten Schicht von Siegellack überzogen wird. Man tarirt dieses Chlorcalciumrohr geschlossen. Sobald Alles in vorgeschriebener Weise vorbereitet und das Verbrennungsrohr erkaltet ist, fügt man das Chlorcalciumrohr mit Hülfe zweier dicker Kautschuckstücke an, befestigt denselben mittelst Messingdraht und verstreicht die Verbindungsstellen mit Hülfe eines Gemisches von Talg und Oel. Der das Verbrennungsrohr mit dem Quecksilberaspirator verbindende Kautschukschlauch muss genügend lang sein, um denselben zusammenquetschen zu können, ohne die Verbindungsstellen zu verletzen. Das Chlor-



Fig. 3.

calciumrohr und die Kautschuckverbindungen werden mit Hülfe eines Schirmes gegen die Strahlung des Ofens geschützt.

Jetzt führt man das die Substanz enthaltende Schiffchen in die Röhre, hierauf einen ausgeglühten Asbestpfropf, dann das Schiffchen mit kohlensaurem Blei und schliesslich einen zweiten Pfropf, indem man Sorge trägt, dass die beiden Schiffchen soweit von einander entfernt sind, dass das letzte erhitzt werden kann, ohne eine Destillation in dem ersten zu bewirken (s. Fig. 2). Schliesslich fügt man an das Ende der Röhre mit Hülfe eines gutgefetteten Kautschuckkorkes eine kleine, trockne, geschmolzenes chlorsaures Kali enthaltende Retorte. Hat man so den Apparat in der in Fig. 2 dargestellten Weise angeordnet, so ist Alles zur Analyse fertig.

Man beginnt die Luft auszusaugen, erhitzt den Theil a der Röhre mit dem metallischen Kupfer bei einer Temperatur, welche die dunkle Rothgluth nicht erreicht, aber genügend hoch, um die Absorption des O zu bewirken, und entwickelt Sauerstoff, um die Luft aus der Retorte und der Röhre zu vertreiben. Sobald man annehmen kann, dass die Luft entfernt ist, was man gewöhnlich nach 20 bis 25 Minuten erreicht, so verlangsamt man die Sauerstoffentwickelung, um das Kupfer nicht unnützerweise zu oxydiren und beginnt das kohlensaure Blei zu erhitzen, so dass die sich entwickelnde Kohlensäure bald Gleichgewicht zwischen dem inneren und äusseren Druck herstellt. Das entweichende Gas wird aufgefangen.

Jetzt kann man ohne Gefahr erhitzen; man beginnt mit dem Theile, welcher das Kupfer enthält, öffnet nach und nach die anderen Brenner, doch so, dass ein Theil des Kupferoxydes schon rothglühend ist, bevor die zu analysirende Substanz sich zu zersetzen beginnt. In Folge der Wärmeleitungsfähigkeit des Kupferrohres kann man ziemlich schnell erhitzen, ohne Gefahr für die Röhre, jedoch muss man mit besonderer Vorsicht den Theil glühen, wo sich das Fenster f befindet.

Bald beginnt die Substanz zu destilliren; man sorgt dafür, dass sich immer ein langsamer Strom Sauerstoff entwickelt, damit die theerartigen Verbrennungsprodukte nicht nach hinten destilliren und regelt das Feuer je nach der mehr oder weniger stürmischen Gasentwickelung. Sobald die Destillation beendet, entzündet sich die Substanz; jetzt kann man alle Brenner öffnen und die Verbrennung mit Hülfe des Sauerstoffstromes regeln. Dieselbe schreitet von e″ nach e′ regelmässig weiter und schliesslich oxydirt der Sauerstoff das etwa reducirte Kupferoxyd. Jetzt würde die Hitze

stark genug werden, um ein Aufblasen der Röhre zu ermöglichen, wenn man nicht Sorge trüge, die Brenner unter dem Theile b der Röhre auszulöschen und die unter dem Theile a fast zu schliessen. So lange sich das Kupfer oxydirt, bemerkt man in der Röhre einen Lichtschein, hört dieser auf, so wartet man noch einige Minuten, um die Röhre etwas abkühlen zu lassen und beginnt dann mit Hülfe des Quecksilberaspirators zu saugen. Diese Operation ist bald beendet, da es sich nur darum handelt, die Luft aus dem Theile a der Röhre zu saugen, da der andere mit Sauerstoff gefüllt ist.

Gewöhnlich hat sich etwas Wasser in dem ausgezogenen Theile der Röhre verdichtet; man vertreibt dasselbe, indem man einen Strahl Wasserdampf auf diesen Theil der Röhre richtet, und hierbei Sorge trägt, dass das schmelzende Fett nicht zuf das Chlorcalciumrohr tropft. In den meisten Fällen genügt ein graduirter Cylinder nicht, um alle Verbrennungsgase aufzufangen, man bereitet sich demnach mehrere vor und quetscht während des Wechselns den Kautschuck zusammen, um kein Gas zu verlieren.

20. — **Messung der Kohlensäure und des Stickstoffs.** — Man bringt die Glascylinder in ein Zimmer mit möglichst constanter Temperatur, stellt die Eudiometer genau vertical und hängt ein empfindliches Thermometer neben dieselben; es empfiehlt sich ferner, dieselben durch einen Schirm gegen die Bestrahlung zu schützen.

Nach ungefähr einer Stunde liesst man ab und erfährt so, nach vorheriger Correction der Temperatur und des Druckes, das Gesammtvolum der Kohlensäure und des Stickstoffs. Nachdem man die Eudiometerröhren in die Quecksilberwanne übergetragen, lässt man die Kohlensäure durch Kalilauge von 40° B. absorbiren und wartet einige Zeit, um sicher zu sein, dass das Gas vollständig verschwunden ist.

Da Kalilösungen nicht dieselbe Dampfspannung haben, wie reines Wasser, so kann man den zurückbleibenden Stickstoff nicht direct in dem Eudiometer messen; man führt denselben demnach, nachdem man sich von der vollständigen Absorption der Kohlensäure überzeugt hat, in ein mit destillirtem Wasser gefülltes Gefäss über. Das Quecksilber und die Kalilauge sinken unter und werden durch reines Wasser verdrängt. Es empfiehlt sich, die Gase in einen graduirten Cylinder überzuführen, welcher schon Luft, oder noch besser Stickstoff enthält, um beim Ablesen den Einfluss des Meniscus vernächlässigen zu können.

Man messe den Stickstoff, sobald er die Temperatur des ihn umgebenden Wassers angenommen hat und ehe die im Wasser aufgelösten Gase in die Röhre haben diffundiren können. Wenn man abgelesen hat, so ist es gut, sich durch den Geruch oder mit Hülfe einer Auflösung von Eisenvitriol zu überzeugen, ob das abgemessene Gas kein Stickoxyd enthält.

Man erfährt so das von der Substanz entwickelte Stickstoffvolum; zieht man dasselbe von dem gefundenen Gesammtvolum ab, so erhält man die entwickelte Kohlensäure. Bringt man hiervon die in dem angewendeten kohlensauren Blei enthaltene Menge Kohlensäure in Abrechnung, reducirt die erhaltenen Cubikcentimeter auf Gewicht, so erhält man, wenn man den Rest mit $^3/_{11}$ multiplicirt, die Menge des in der angewendeten Substanz enthaltenen Kohlenstoffs. In manchen Fällen können die, der zu untersuchenden Substanz beigemengten Mineralsubstanzen Kohlensäure entbinden oder zurückhalten. Dann muss man dieselbe in der ursprünglichen Substanz und in dem Rückstande der Analyse bestimmen und der erhaltenen Differenz Rechnung tragen.

21. — **Bestimmung des Wasserstoffs.** — Sobald der Apparat erkaltet ist, löst man das Chlorcalciumrohr los, jedoch mit der nöthigen Vorsicht, damit die eindringende Luft den Inhalt der Schiffchen nicht aufrühre. Man nimmt die Kautschukverbindungsstücke ab und zwar beginnt man mit dem, welches das Chlorcalciumrohr mit dem Verbrennungsrohr verbindet, damit kein Wasserdampf zurücktrete, reinigt die Theile, welche mit dem Fett in Berührung gekommen sind, setzt die Stopfen auf und wägt. Der neunte Theil der gefundenen Gewichtszunahme entspricht der in der Substanz enthaltenen Wasserstoffmenge.

22. — **Wägung der Asche.** — Man löst ferner die Retorte von dem Verbrennungsrohre los, reinigt das Ende der Röhre, zieht mit Hülfe eines Hakens das Schiffchen heraus und bringt dasselbe sofort in das verschlossene Wägungsröhrchen, damit die Asche keine Feuchtigkeit aufnehme.

Das Verbrennungsrohr kann jetzt zu einer neuen Analyse verwendet werden.

23. — **Gewicht des Sauerstoffs.** — Zieht man von dem angewendeten Gewichte der Substanz die gefundene Menge Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenstoff und die Asche ab, so erhält man das Gewicht des Sauerstoffs. Handelt es sich nur um Bestimmung des Kohlenstoffs und Stickstoffs, so ist es unnöthig, den Apparat auszutrocknen und das Chlorcalciumrohr anzulegen, und

will man nur den Stickstoff bestimmen, so kann man das zur Aufnahme der Gase bestimmte Eudiometer direct mit Kalilauge füllen und die gewogene Menge kohlensaures Blei durch eine beliebige Menge doppeltkohlensaures Kali vertreten. Es ist klar, dass man in diesem Falle zu Anfang der Analyse nie einen luftleeren Raum herstellen kann, da das Doppelcarbonat schon bei schwachem Erhitzen ein wenig Kohlensäure abgiebt. Hat man aber einmal einen gewissen Grad von Verdünnung erreicht, so ist es leicht, durch Erhitzen dieses Salzes die Röhre frei von Stickstoff zu erhalten.

V. Bestimmung des Stickstoffs mittelst Natronkalk.

24. — **Die zu analysirenden stickstoffhaltigen Verbindungen.** — Die Bestimmung des Stickstoffs in seinen drei hauptsächlichsten Verbindungsformen ist sehr häufig auszuführen und zwar sind dieselben: 1° Stickstoff in Form organischer Verbindungen, 2° Stickstoff in Form von Ammoniak und Ammoniaksalzen, 3° Stickstoff in Form von salpetersauren Salzen. Mit Hülfe der zu beschreibenden Methoden ist es möglich, den Stickstoff in allen landwirthschaftlich wichtigen Stoffen genau zu bestimmen, wenn man nur in speciellen Fällen die Methoden so modificirt, wie wir bei der Analyse der einzelnen Körper angeben werden. Der hohe Preis des Stickstoffs macht die Methoden besonders werthvoll, welche seine exacte Bestimmung gestatten; wir werden deshalb auch mit besonderer Ausführlichkeit die Methoden besprechen, welche wir in jedem einzelnen Falle empfehlen können.

25. — **Bestimmung des Stickstoffs mittelst Natronkalk.** —
a) Zubereitung der zu analysirenden Substanz. — Wir haben es hier mit zwei Fällen zu thun: 1° die Substanz ist homogen und kann leicht in ein feines Pulver verwandelt werden, 2° die Substanz ist nicht homogen und gestattet keine genügende Zertheilung, so dass die zu verbrennende Menge (0.500 bis 2 Gr.) nicht genau dem Durchschnitt der Gesammtmenge entspricht. Zu der ersten Kategorie gehören: Ackerböden, organische Substanzen pflanzlichen Ursprungs, Samen u. s. w., ferner einige animalische Substanzen im getrockneten Zustande, Fleisch u. s. w. und die meisten der Handelsdünger; in die zweite Abtheilung fallen dagegen: Abfälle von Tuch, Wolle, Flechsen, Leder, Haare u. s. w.

Folgendes Verfahren gestattet leicht, die letztgenannten Produkte

in eine homogene Substanz zu verwandeln und so die Analyse auf einen einzigen Fall zurückzuführen.

b) Zersetzen der zu analysirenden Substanz mit Schwefelsäure. — Man behandelt ein bestimmtes Gewicht der zu untersuchenden Substanz, 50 bis 100 Gr. (Leder, Tuchabfälle u. s. w.) mit einer genügenden Menge concentrirter Schwefelsäure bis man nach vollständiger Zersetzung der organischen Substanz eine klare, dickliche Flüssigkeit erhält. Gewöhnlich genügt hierzu eine mehrstündige Einwirkung in der Kälte. Sollte nach dieser Zeit die Zersetzung nicht vollständig sein, so beschleunigt man dieselbe durch Erhitzen auf dem Sandbade. Dann setzt man der sauren Lösung nach und nach feingepulverten kohlensauren Kalk zu und mischt innig in einem Mörser, bis die ganze Masse in ein trocknes, homogenes, staubfeines Pulver verwandelt worden ist. Man wägt die Gesammtmenge des erhaltenen Gemisches und nimmt 2 Gr. zur Stickstoffbestimmung. Eine einfache Rechnung gestattet, die so erhaltene Stickstoffmenge auf Procente der ursprünglichen Substanz umzurechnen.

26. — Theorie der Methode. — Die Methode der Stickstoffbestimmung mittelst Natronkalk beruht auf der Ueberführung dieses Gases in Ammoniak. Wenn man eine stickstoffhaltige, aber Salpetersäure freie Substanz, vegetabilischen oder animalischen Ursprungs mit dem Hydrate eines Alkalimetalls erhitzt, so zersetzt sich das Hydratwasser desselben, der Sauerstoff oxydirt den Kohlenstoff und bildet mit dem betreffenden Oxyde ein Carbonat, während der freiwerdende Wasserstoff den Stickstoff der organischen Substanz in Ammoniak überführt.

Die Elementaranalyse der stickstoffhaltigen organischen Substanzen hat gezeigt, dass dieselben immer eine grössere Menge Kohlenstoff als Stickstoff enthalten; hieraus folgt, welche stickstoffhaltige Substanz wir auch untersuchen mögen (Leder, Wolle, Haare, organische Substanz des Ackerbodens etc.), dass ihre Verbrennung im Beisein eines Alkalihydrates immer mehr Wasserstoff liefern wird, als zur vollständigen Ueberführung des Stickstoffs in Ammoniak nöthig ist. Betrachten wir z. B. das Cyan, so finden wir, obgleich diese Verbindung stickstoffreicher ist, als alle die von uns zu untersuchenden Substanzen, dass seine Zersetzung in Gegenwart von Kalk- und Natronhydrat eine Wasserstoffentwickelung bedingt:



$$C_2N + 4\,HO = NH_3 + 2\,CO_2 + H.$$

Das Cyan enthält aber 53.84 p. c. Stickstoff, während wir in den von uns in Betracht zu ziehenden Substanzen nicht mehr als

höchstens 46.6 p. c. (Stickstoffgehalt des reinen Harnstoffs) antreffen. Gewöhnlich haben wir mit Produkten zu thun, deren Stickstoffgehalt zwischen 0.5 und 8 p. c. liegt, selten 10 p. c. erreicht. In dieser Beziehung kann demnach ihre Zersetzung und die Ueberführung ihres Stickstoffs in Ammoniak als vollkommen betrachtet werden.

Hat man es mit sehr stickstoffreichen Substanzen zu thun, so ist es zweckmässig, denselben eine stickstofffreie Substanz zuzumischen; dieselbe befördert nicht nur deren Zersetzung, sondern auch, durch eine grössere Verdünnung der Gase, die Verbindung des Stickstoffs und Wasserstoffs. Hierzu eignet sich feingeriebener Rohrzucker ganz gut.

Nachdem wir so das Princip der Methode kennen gelernt, gehen wir zu deren Ausführung über. Zwei verschiedene Wege können angewendet werden, um das von der Umwandlung des Stickstoffs herrührende Ammoniak aufzufangen und zu bestimmen.

Der erste rührt von Varentrapp und Will, den Erfindern der Natronkalkmethode, her und beruht darauf, dass man das sich entwickelnde Ammoniak in Salzsäure auffängt, mit Platinchlorid zur Trockne verdampft und aus der Menge des gebildeten Doppelchlorids die des Stickstoffs berechnet. Nach der zweiten von Péligot angegebenen Methode lässt man dagegen das Ammoniak durch eine titrirte Lösung von Schwefelsäure oder Oxalsäure absorbiren. Das letztere Verfahren ist das gewöhnlich angewendete, es empfiehlt sich, da es schneller zum Ziele führt, als die Varentrapp und Will'sche Methode und doch ebenso zuverlässige Resultate liefert.

27. — **Beschreibung des Apparates.** — Ein Verbrennungsrohr von böhmischem Glase von 12 bis 15 Millimeter innerem Durchmesser wird an einem Ende ausgezogen und die Spitze nach oben gebogen; das äusserste Ende des ausgezogenen Theiles muss stark genug sein, um eine Steigerung des inneren Druckes auszuhalten, aber fein genug, um gegen Ende der Verbrennung leicht abgebrochen werden zu können. Man wählt ferner einen guten Kork, passt ihn dem anderen an der Lampe umgeschmolzenen Ende der Röhre an und durchbohrt denselben zur Aufnahme eines Kugelapparates.

Man misst dann 20 Cm. titrirte Schwefelsäure[1]) ab und zwar mit derselben Pipette, welche man bei der Titerstellung der Säure

[1]) Siehe bezüglich der Titerstellung der Säure und des Alkalis den Abschnitt Bestimmung des Ammoniaks, § 45—46.

gebraucht hat und welche man immer für die Stickstoffbestimmungen anwendet, und lässt die abgemessene Säure in ein Becherglas fliessen. Dann saugt man mit dem Munde die Säure in den Kugelapparat und spült das Ende der Kugelröhre mit der Spritzflasche über dem Becherglase ab; letzteres stellt man dann bei Seite, da es zur Titrirung nach der Verbrennung dient.

Jetzt wägt man genau 0.5 bis 2.0 Gr. der zu untersuchenden Substanz ab, trocknet den Natronkalk in einer Platinschaale und bringt von diesem eine 3 Cm. lange Schicht in die Verbrennungsröhre. Dann mischt man, ohne einen Druck auszuüben, in einem trocknen Mörser die Substanz mit so viel Natronkalk, dass das Gemisch ungefähr 15 Cm. der Röhre füllt, bringt dasselbe mit Vorsicht in die Röhre, spült den Mörser mit etwas Natronkalk (5 Cm.) nach, giebt eine Schicht von 10 bis 12 Cm. reinen Natronkalk und schliesslich einen vorher ausgeglühten Asbestpfropfen. Nachdem man durch sanftes Klopfen gegen den Tisch eine Rinne gebildet hat, setzt man den Kugelapparat auf und legt die Röhre in den Verbrennungsofen. Man überzeugt sich von dem luftdichten Verschluss, indem man der der Röhre zunächst liegenden Kugel eine glühende Kohle nähert und etwas Luft aus dem Apparat treibt. Nach dem Erkalten muss dann die Flüssigkeit in der erwärmten Kugel etwas höher stehen, als in der anderen.

Man beginnt damit den vorderen Theil der Röhre zu erhitzen, um das Uebergehen von unverbrannten Kohlenwasserstoffen in die Säure zu verhindern und leitet die Verbrennung in der Weise, dass man einen regelmässigen Gasstrom erhält und die ganze Operation wenigstens drei viertel Stunden dauert. Die Gasentwickelung muss ohne Unterbrechung stattfinden, weil sonst eine so heftige Absorption eintritt, dass die Säure zurücksteigt und die Analyse verloren geht. Die Anwendung einer kleinen Menge Zucker gestattet, diese Gefahr immer zu vermeiden, da derselbe eine reichliche Menge Gas entwickelt.

Wenn die ganze Röhre zur Rothgluth erhitzt worden ist, wenn ferner keine Gasentwickelung mehr stattfindet und die Säure zurückzusteigen beginnt, so bricht man die ausgezogene Spitze mit Vorsicht ab und beginnt gleichzeitig am anderen Ende zu saugen, indem man über das Ende der Kugelröhre einen Kautschuckschlauch steckt. Dieses Saugen bewirkt, dass die letzten Spüren Ammoniak in die titrirte Säure geführt werden. Nachdem man genügende Zeit gesaugt, löst man den Kugelapparat mit Vorsicht von der Röhre, lässt seinen Inhalt in das Becherglas fliessen, welches zum

Messen der Säure gedient hat, wäscht den Kugelapparat sorgfältig mit destillirtem Wasser aus und titrirt. Der Unterschied im Titer der Säure vor und nach der Verbrennung lehrt uns die in der verbrannten Substanz enthaltene Stickstoffmenge kennen.

Hat man Platinchlorid angewendet, so sammelt man das erhaltene Doppelchlorid auf einem Filter, wäscht mit Alkohol[1]) aus, glüht und wägt das zurückbleibende Platin.

28. — **Modificirter Apparat.** — Man kann nach Péligot an Stelle der Glasröhre ein eisernes Rohr anwenden, ohne, wie ich es wiederholt geprüft habe, die Richtigkeit der Resultate zu beeinflussen. Man nimmt ein 65 bis 70 Cm. langes, an einem Ende geschlossenes Flintenrohr, bringt in das hintere Ende eine 2 bis 3 Cm. lange Schicht reiner krystallisirter Oxalsäure, dann einen ausgeglühten Asbestpfropfen, ferner 8 bis 10 Cm. Natronkalk und hierauf das ebenfalls 8 bis 10 Cm. einnehmende Gemisch der Substanz mit Natronkalk. Hat man endlich eine bis ungefähr 25 Cm. von der Oeffnung reichende Schicht reinen Natronkalk aufgefüllt, so schliesst man mit einem gut ausgeglühten Asbestpfropf ab.

Die Verbrennung wird wie oben ausgeführt, aber schliesslich die Oxalsäure erhitzt, deren Zersetzungsprodukte alles in der Röhre etwa zurückbleibende Ammoniak verdrängen, da man das eiserne Rohr nicht so wie das bei der Will- und Varentrapp'schen Methode dienende Glasrohr mit der äusseren Luft in Verbindung bringen kann.

Ich empfehle noch eine andere und einfachere Modification der Stickstoffbestimmung mit Natronkalk. Ich wende nämlich ein an beiden Enden offenes, eisernes Rohr an, welches ich mit einem continuirlichen Wasserstoffapparat in Verbindung setze; während der ganzen Verbrennung lässt man einen langsamen Strom gewaschenen und getrockneten Wasserstoff durch die Röhre streichen, welcher die letzten Spuren Ammoniak in den Kugelapparet führt. Das an beiden Enden offene eiserne Rohr lässt sich leicht reinigen und dient fortwährend. — Eine Anwendung von Zucker ist in diesem Falle unnöthig.

29. — **Ueber die Genauigkeit der Natronkalkmethode.** — Zu verschiedenen Malen haben Chemiker die Zuverlässigkeit der Natronkalkmethode von Varentrapp und Will angezweifelt; die einen behaupten, sie liefere zu hohe, die anderen, sie gebe zu niedere

[1]) Siehe bezüglich der zu beobachtenden Vorsichtsmassregeln: Bestimmung des Kalis, § 77.

Resultate im Vergleiche mit den nach der volumetrischen Methode für gleiche Substanzen erhaltenen Zahlen.

Die grosse Anzahl von Analysen stickstoffhaltiger Substanzen, welche bis jetzt veröffentlicht worden sind, einerseits, andererseits die grossen Dienste, welche die Natronkalkmethode in agricultur-chemischen Laboratorien leistet, veranlassen mich, ganz besonders auf den wirklichen Werth derselben hinzuweisen und zu zeigen, weshalb die gegen denselben erhobenen Anschuldigungen nicht begründet sind.

In einer jüngst erschienenen Arbeit suchten Nowack und Seegen zu beweisen, dass die stickstoffhaltigen organischen Substanzen, besonders die Proteinsubstanzen, sowohl animalischen als vegetabilischen Ursprungs, beim Glühen mit Natronkalk nicht die Gesammtmenge des in denselben enthaltenen Stickstoffs ergeben.

Wäre diese Behauptung begründet, so würde sie die meisten der gegenwärtig in der Wissenschaft giltigen, analytischen Zahlen in Zweifel setzen. Petersen, Märker, Abesser und Kreusler haben demnach diese Frage ausführlich studirt und die von ihnen erhaltenen Resultate haben die Giltigkeit der Varentrapp- und Will'schen Methode auf's Neue bewiesen.

Die genannten Chemiker wendeten zu ihren Untersuchungen Ochsenfleisch, Fleischfuttermehl und Conglutin an und bestimmten den Stickstoff nach drei Methoden:

1. Volumetrische Methode nach Dumas.
2. Natronkalkmethode nach Varentrapp und Will mittelst Platinchlorid.
3. Natronkalkmethode nach Péligot mittelst titrirter Säure.

Die hierbei erhaltenen Zahlen sind folgende:

	Stickstoff %		
	Ochsenfleisch.	Fleischfuttermehl.	Conglutin.
1° Nach Dumas	14.01	12.15	15.37
Id. corrigirt[1])	13.77	11.99	15.18

---

[1]) Fresenius und andere Analytiker haben beobachtet, dass die Zahlen der Dumas'schen Methode gewöhnlich 0.2 bis 0.5 % zu hoch ausfallen, was davon herrührt, dass selbst der anhaltende Kohlensäurestrom nicht alle Luft verdrängt, welche vom Kupferoxyd zurückgehalten wird. Die oben beschriebene Schlösing'sche Methode vermeidet diesen Uebelstand vollständig und giebt ganz exacte Resultate, weil man vor der Verbrennung in der Röhre einen luftleeren Raum herstellt

	Stickstoff % Ochsenfleisch.	Fleischfuttermehl.	Conglutin.
2⁰ Natronkalk.			
a) titrirt	13.77	12.12	14.96
b) gewogen	13.62	12.14	15.00
c) unter Zusatz v. Zucker	13.79	12.13	15.01

Die nach diesen drei Methoden enthaltenen Zahlen sind nahezu identisch. Ein Zuckerzusatz beeinflusst die erhaltenen Resultate keineswegs.

Die in dem Natronkalk des Handels vorkommenden Unreinheiten, besonders die Gegenwart von Salpetersäure erklären die von verschiedenen Chemikern erhaltenen Differenzen. Kreusler hat gezeigt, dass man, wenn man dem Natronkalke selbst nur so viel eines Nitrates zusetzt, dass derselbe 0.03 % Stickstoff enthält, in reinem Zucker bis zu 0.79 % Stickstoff irrthümlich gefunden werden kann. Es ist demnach unumgänglich nothwendig, den Natronkalk sorgfältig zu prüfen, um sich zu überzeugen, dass derselbe ganz frei von Salpetersäure und untersalpetersauren Verbindungen ist.

Kreusler hat übrigens eine schon von Knop gemachte wichtige Bemerkung bestätigt. Man kann nämlich einen zu niederen Stickstoffgehalt finden, wenn die Natronkalkschicht, welche die Gase vor ihrem Eintritt in den Kugelapparat durchstreichen müssen, zu lang ist, was eine Zersetzung des vorhergebildeten Ammoniaks zur Folge haben kann. Kreusler hat in gewissen Fällen, bei beträchtlicher Verlängerung der Natronkalkschicht einen so starken Stickstoffverlust hervorrufen können, dass nicht nur die von den in dem Natronkalke enthaltenen Unreinigkeiten hervorgerufene Erhöhung des Stickstoffgehaltes aufgehoben, sondern bis zu 1.57 % weniger gefunden wurde, als die zur Untersuchung verwendete Substanz in der That enthielt.

Stickstoffbestimmungen mit Natronkalk ergaben:

	Stickstoff % Fleisch.		Conglutin.	
Normale Schicht reiner Natronkalk	13.77 %	+ 0.39	14.96	— 0.27
Normale Schicht unreiner „	14.16			
18 Cm. lange Schicht unreiner „	13.77	— 1.57	14.69	
35 Cm. lange Schicht unreiner „	12.20			

Aus diesen Versuchen folgt, dass die Natronkalkmethode, verständig angewendet, gute Resultate liefert und dass die üblichen Stickstoffbestimmungsmethoden gleich genau sind.

Aus den Untersuchungen von Kreusler, Fleicher und Märker

ergiebt sich ferner, dass die feine Zertheilung der Substanz eine zum Gelingen der Verbrennung nöthige Bedingung ist. Folgende mit grobzerkleinerter und mit sehr feingemahlener Kleie vorgenommene Untersuchungen geben in dieser Beziehung wichtige Resultate, welche uns Differenzen erklären, wie dieselben auftreten, wenn man nicht die nöthige Sorgfalt auf die Zubereitung der Probe gerichtet hat.

Methode nach Will und Varentrapp.

	Grobe Kleie.	Feingemahlene Kleie.
	11.90 %	12.03 % Proteïn
	12.08	12.03
	12.11	12.11
	12.27	12.13
	12.32	12.29
	12.41	
Mittel:	12.18	12.12
Höchste Diff.:	0.51	0.26

Bei Anwendung von Platinchlorid erhielten genannte Chemiker:

11.95
11.96 } im Mittel: 12.00.
12.08

Schlussfolgerung: Die Natronkalkmethode giebt zuverlässige Resultate, sobald dieselbe mit Umsicht ausgeführt wird.

Die mit verschieden feingepulvertem Materiale ausgeführten Bestimmungen bestätigen die gute Wirkung, welche man von einer vorherigen Behandlung der Substanz mit Schwefelsäure zu erwarten hat. Ich empfehle dieselbe nochmals für alle schwer zu zertheilenden Substanzen und werde übrigens noch wiederholt auf dieses Verfahren zurückkommen.

VI. Bestimmung der Salpetersäure.

30. — **Methode von Th. Schlösing.** — Der Stickstoff in organischer Verbindung ist nur eine der Formen, in welchen wir dieses Gas in landwirthschaftlich wichtigen Produkten zu bestimmen haben. Mit Sauerstoff zu Salpetersäure verbunden, findet sich der Stickstoff im Ackerboden, den Pflanzen und den Düngemitteln; seine genaue Bestimmung hat, Dank der Untersuchungen von Th. Schlösing, keine Schwierigkeit mehr.

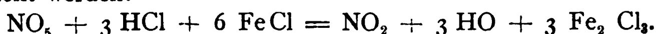
Eine genaue und schnelle Methode zur Bestimmung der Salpeter-

säure war bis jetzt ein frommer Wunsch aller Chemiker, welche sich häufig in der Lage befinden, die Analyse von Nitraten und salpetersäurehaltigen Düngemitteln auszuführen. Unter den zahlreichen, bis jetzt vorgeschlagenen Methoden erfüllt keine die an sie gestellten Bedingungen der Genauigkeit, Schnelligkeit und Einfachheit, welche eine zur Untersuchung landwirthschaftlich wichtiger Stoffe angewendete Methode erfüllen soll.

Die einen geben unzuverlässige Resultate, wenn man mit Gemischen von salpetersauren, Ammoniaksalzen und organischen Substanzen zu thun hat, die anderen erfordern eine lange Reihe von Operationen, die dieselben, wenn es sich um Ausführung einer grossen Reihe von Bestimmungen handelt, unanwendbar machen.

Die von Th. Schlösing für die Untersuchung der Düngemittel modificirte Methode, die einzige, welche wir hier beschreiben, ist genau, einfach und schnell ausführbar und in dieser Beziehung allen bis jetzt empfohlenen Methoden bedeutend überlegen. Wir wenden im Laboratorium der Versuchsstation Nancy ausschliesslich Schlösing's Methode an und können dieselbe, nach einer grossen Reihe von Bestimmungen, ganz besonders empfehlen. Sie leistet vor Allem deshalb gute Dienste in landwirthschaftlichen Laboratorien, weil sie bei gleichzeitiger Anwesenheit von organischen Substanzen und Ammoniaksalzen ausführbar ist.

31. — **Theorie der Methode.** — Trägt man ein salpetersaures Salz in eine kochende, Salzsäure im Ueberschusse enthaltende Lösung eines Eisenoxydulsalzes, so wird die Salpetersäure genau in ein Aequivalent Stickoxydgas, welches beim Kochen entweicht, und in drei Aequivalente Sauerstoff zerlegt, welche 6 Aequivalente Eisenoxydulsalz in Oxyd überführen. Hat man z. B. eine Lösung von Eisenchlorür, so kann die Zersetzung folgendermassen dargegestellt werden:



$$NO_5 + 3\,HCl + 6\,FeCl = NO_2 + 3\,HO + 3\,Fe_2\,Cl_3.$$

Man weiss, dass diese Reaction zunächst von Gossart, dann von Pelouze zur Untersuchung von salpetersauren Salzen angewendet worden ist. Auf diese Reaction hat auch Th. Schlösing seine Methode gegründet, welche aber von den früher angewendeten wesentlich verschieden ist, da Schlösing nicht das durch die Salpetersäure in Oxyd übergeführte Eisensalz bestimmt, sondern das entwickelte Stickoxydgas auffängt, durch Sauerstoff wieder in Salpetersäure überführt und die zurückgebildete Säure mittelst einer alkalischen Flüssigkeit titrirt. Diese Methode bietet deshalb vollkommene Genauigkeit, da die ihr zu Grunde liegende Reaction nur dazu

dient, um die Salpetersäure auf eine kurze Zeit in eine gasförmige Verbindung überzuführen, welche gestattet, dieselbe von allen sie begleitenden Körpern zu isoliren. Ein weiterer Vortheil der Methode besteht darin, dass die organischen Substanzen, welche das Verfahren von Pelouze unanwendbar machen, die Reaction nicht stören und die Genauigkeit der Resultate nicht beeinflussen. Die Trennung des Stickoxydgases und seine Ueberführung in Salpetersäure erfordern mehrere umständliche Operationen, welche man zur Erzielung genauer Resultate, z. B. bei Untersuchungen über Salpetersäurebildung, bei Bestimmung von Salpetersäure in Ackerböden nicht umgehen kann, welche aber bei Analysen von Düngemitteln vermieden werden können.

Ich werde in Folgendem zunächst diese in Frankreich als auch im Auslande classisch gewordene Methode beschreiben und dann die von ihrem Autor neuerdings angebrachten Vereinfachungen besprechen, welche dieselbe zu einem sehr raschen, genauen und zur Düngemittel-Analyse geeigneten Verfahren gestalten.

Wir beginnen mit der Bereitung der zur Analyse nöthigen Eisenchlorürlösung.

32. — **Bereitung der Eisenchlorürlösung.** — In einem ungefähr 2 Liter fassenden Ballon erhitzt man bei mässiger Temperatur 200 Gr. eiserne Nägel mit Salzsäure, welche man in kleinen Portionen bis zur vollständigen Auflösung des Eisens zusetzt. Durch Filtriren wird die Flüssigkeit von der in Suspension befindlichen Kohle getrennt, in einem Literkolben aufgefangen und durch Aussüssen des Filters bis zur Marke aufgefüllt.

33. — **Beschreibung des Apparates.** — Fig. 4 stellt den Schlösing'schen Apparat zur Salpetersäure-Bestimmung dar. In dem Ballon A geht die Zersetzung der Salpetersäure unter Einwirkung der Salzsäure und des Eisenchlorürs vor sich; in der Glocke C, welche genau mit Quecksilber und Kalkmilch gefüllt wird, und die sich in einer Quecksilberwanne befindet, fängt man das Stickoxydgas auf, welches nach C gleichzeitig mit vielen Salzsäuredämpfen tritt. Sobald die sauren Dämpfe vollständig von der Kalkmilch absorbirt worden sind, wird das Stickoxydgas in den Ballon B übergeführt, in welchen man mit Hülfe des Reservoirs D Sauerstoff eintreten lässt, um das Stickoxydgas in Salpetersäure überzuführen.

34. — **Gang der Analyse.** — Sehen wir uns jetzt die einzelnen Operationen etwas genauer an. Man bringt zunächst die Lösung der zu untersuchenden Substanz in den Ballon A, dessen ausge-

zogener Hals durch ein Stück Kautschuckschlauch mit der engen Röhre a verbunden ist, welche ihrerseits einen ungefähr 15 Cm. langen, engen Kautschuckschlauch trägt. Es ist sehr wesentlich, dass der Ballon vor der Zersetzung der Nitrate vollkommen luftleer ist, andernfalls würde das Stickoxydgas ganz oder theilweise in salpetrige Säure übergeführt und von der alkalischen Lösung in C

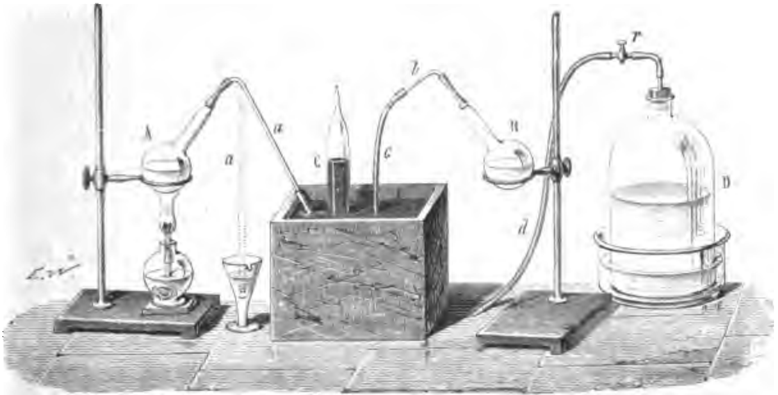


Fig. 4.
Apparat zur Bestimmung der Salpetersäure.

absorbirt werden. Man kocht demnach die Lösung des Ballons A, bis sie auf ein kleines Volum reducirt worden ist und da dieselbe neutral, so kann man während des Kochens keine Salpetersäure verlieren.

Wenn die Luft verdrängt ist, so handelt es sich darum, das Eisenchlorür und die Salzsäure in den Ballon A treten zu lassen. Zu diesem Behufe taucht man, ehe man das Kochen unterbricht, das Ende der Röhre a in ein Glas, welches ein Gemisch aus gleichen Theilen Eisenchlorürlösung (s. § 32) und Salzsäure enthält. Jetzt entfernt man die Lampe, der Ballon kühlt sich ab und die Eisensalzlösung wird absorbirt. Man regelt die Absorption, indem man den Kautschuckschlauch zwischen dem Finger mehr oder weniger zusammendrückt. Wenn nur noch wenig Eisenlösung im Glase vorhanden, setzt man etwas Salzsäure zu und lässt dieselbe ebenfalls absorbiren. Man wiederholt dies zwei- oder dreimal, um die Röhre vollständig reinzuwaschen, da in der Röhre etwa zurückbleibende Eisenlösung in die Glocke C gespült werden und das Eisenoxyd einen Verlust an Stickoxydgas bedingen würde.

Nachdem man die Säure hat eintreten lassen, schliesst man die Röhre a mittelst einer aus einem Stück gebogenen, starken Eisendraht bestehenden Klammer, bringt sein Ende in die Quecksilberwanne, führt dasselbe in die Glocke C und stellt die Lampe unter den Ballon A, um die Reduction der Salpetersäure zu bewirken. Jetzt gilt es, die Röhre a durch Wegnahme der Klammer zu öffnen; diese Operation bietet eine gewisse Schwierigkeit dar; beeilt man sich zu sehr, um die Röhre zu öffnen, so droht das Quecksilber in den Ballon zu treten, zögert man im Gegentheile zu lange, so ist eine Explosion zu befürchten. Man kann jedoch leicht diese doppelte Gefahr vermeiden, wenn man die Klammer wegnimmt, sobald man die Lampe unter den Ballon gebracht hat und die Klammer durch den Druck des Fingers ersetzt. Man öffnet dann ein wenig, bis man im unteren Ende der Röhre Quecksilber bemerkt und vermindert von Zeit zu Zeit den Druck des Fingers, um zu beobachten, ob die Quecksilbercolonne noch das Streben hat, aufwärts zu steigen; tritt das Gegentheil ein, so kann man die Röhre ganz öffnen. Sieben bis acht Minuten genügen, um die Reaction zu vollenden; ist sie beendet, so zieht man die Röhre a aus der Glocke C, in welcher sich starke, durch kurzes Aufkochen von Luft befreite Kalkmilch befindet, welche dem Stickoxydgas alle Säuredämpfe entzieht.

Nun handelt es sich darum, das Gas in den Ballon B überzuführen, wo es wieder in Salpetersäure verwandelt werden soll. Die Glocke C endet in eine Spitze, über welche man einen Kautschuckschlauch stecken kann, während der Ballon B seinerseits vor der Lampe ausgezogen ist und ein rechtwinkeliges Glasrohr b und ein circa 10 Cm. langes Kautschuckrohr c trägt. Im Ballon B befindet sich etwas Wasser, welches man zum Verdrängen der Luft bis zum Kochen erhitzt. Ist dies geschehen, so verbindet man die Röhre c mit der Glocke C und bricht das Ende der Spitze ab. Sofort stürzt der Wasserdampf in die Glocke, aber bald entsteht ein entgegengesetzter Strom und das Stickoxydgas tritt in den Ballon B. Geht die Absorption zu schnell vor sich, so mässigt man dieselbe, indem man die Röhre c mit dem Finger zusammendrückt. Sobald die Kalkmilch in der Glocke bis zum Rande des Schlauches c gestiegen, schliesst man denselben vollständig durch Aufsetzen einer Klammer.

Nach dieser Operation befindet sich zwar der grösste Theil des Stickoxydgases im Ballon B, es bleibt aber in den Röhren b und c und in der Spitze der Glocke noch ein Theil des Gases zurück.

Um auch diesen Theil aufzusammeln, lässt man in die Glocke C, und zwar von unten, 20 bis 30 Cm. sauerstofffreien Wasserstoff treten[1]) und auch dieses Gas vom Ballon B absorbiren. Hierauf schliesst man die Röhre c mit dem Quetschhahn und löst sie von der Glocke los. Das Sauerstoffreservoir D trägt einen Hahn r und einen Schlauch d mit einer kurzen Glasröhre am Ende, welche die Verbindung der Röhre d mit c ermöglicht. Ist diese Verbindung hergestellt, so öffnet man den Hahn r, öffnet die Klammer und lässt Sauerstoff in den Ballon strömen. Dann schliesst man r wieder, trennt die Röhren c und d und wartet eine Viertelstunde, bis sich sämmtliche Salpetersäuredämpfe condensirt haben. Nun bleibt nur noch übrig, die gebildete Salpetersäure mit Hülfe einer titrirten Kalklösung zu bestimmen. Bezüglich dessen ist hinzuzufügen, dass man, wenn die Kalkflüssigkeit wie gewöhnlich mit Schwefelsäure titrirt worden ist, die erhaltenen Resultate mit $\frac{54}{40}$ multipliciren muss.

Anstatt zuerst die Lösung des Nitrates in den Ballon A zu bringen, kann man auch die Eisenlösung zunächst einführen, sie zum Kochen erhitzen und die Lösung des Nitrates und die Salzsäure durch Absorption eintreten lassen.

35. — **Wichtige Bemerkungen.** — Man weiss, dass Stickoxydgas unter einer Glocke, mit einer Lösung eines Alkalis zusammengebracht, sich nicht in Salpetersäure, sondern in salpetrige Säure verwandelt, welche vom Alkali absorbirt wird; ein einziges Aequivalent Sauerstoff genügt demnach schon, um ein Aequivalent Stickoxydgas zum Verschwinden zu bringen, und ein Gewichtstheil Sauerstoff kann demnach bei Anwendung der Schlösing'schen Methode den Verlust von 6.75 Gewichtstheilen Säure bewirken. Man kann demnach nicht genug Sorgfalt darauf verwenden, den Apparat vollständig sauerstofffrei zu machen; man erreicht dies durch ein längeres Kochen der Ballons A und B, welches genügt, um alle Luft zu verdrängen. Was die Glocke C anbelangt, so kann dieselbe leicht einige Luftbläschen an den Wänden zurückhalten, wenn

[1]) Man bereitet sich sehr schnell den nöthigen Wasserstoff für mehrere Analysen, wenn man einige Zinkstückchen mit verdünnter Schwefelsäure in einer kleinen mit einem Entwickelungsrohr versehenen Glocke zersetzt. Ehe man das Gas auffängt, vertreibt man sämmtliche Luft, indem man den sich durch die Erhitzung bildenden Schaum bis zur Entwickelungsröhre steigen lässt.

man dieselbe durch einfaches Untertauchen in der Wanne mit Quecksilber füllen wollte. Diesen Uebelstand kann man vermeiden, wenn man die Glocke vorher mit Wasser füllt, ehe man das Quecksilber eingiesst. Nach 5 bis 6 Bestimmungen ist es nöthig, den Kautschuckschlauch a zu erneuern, da die Salzsäuredämpfe den vulkanisirten Kautschuck ziemlich stark angreifen und die Röhre sich leicht verstopft oder zerreisst.

In dem Augenblicke, wo die Spitze der Glocke C abgebrochen werden soll, ist dieselbe mit einem Kautschuckschlauch bedeckt, sie muss demnach eine besondere Form besitzen, soll die Analyse beim Abbrechen der Spitze nicht verunglücken. Ist sie zu stark, so gelingt es schwer, dieselbe durch den Druck der Finger zu zerbrechen, ist sie zu schwach, so zerbricht sie leicht beim Ueberstülpen des Kautschuckschlauches. Es empfiehlt sich demnach, die Spitze am Ende mit einer scharfen Feile anzufeilen. Dieselbe Glocke kann für viele Bestimmungen dienen. Am Ende der Spitze befindet sich meist eine durch Capillarität zurückgehaltene kleine Menge Kalkmilch; wollte man den Ballon B erkalten lassen, bevor man die Spize der Glocke C abbricht, so könnte diese Menge Kalkmilch in die Röhren c und b, schliesslich in den Ballon B treten und einen beträchtlichen Irrthum hervorrufen. Um diese Fehlerquelle zu vermeiden, darf man mit dem Erhitzen des Ballons erst in dem Momente aufhören, in welchem man die Spitze abbricht. Der Wasserdampf überwindet dann den Druck der Atmosphäre, tritt in die Glocke, spült die in der Spitze haftende Kalkmilch nach innen und es ist keine Gefahr mehr vorhanden, dass sie durch das Stickoxydgas in den Ballon getrieben werde.

Die Glocke C besteht einfach aus einem vor der Lampe ausgezogenen Vorstosse. Es ist manchmal nöthig, denselben während der Operation unterzutauchen, um die Dämpfe besser abzukühlen; geht nämlich die Reaction im Ballon A sehr stürmisch vor sich, so ist die Condensation der Dämpfe unvollständig und die Glocke droht umzufallen. Sie muss mindestens 3 bis 4 mal so gross sein, als die aufzufangende Gasmenge beträgt.

Sind die Kautschuckröhren von geringem Durchmesser und zeigen sie im Innern keine Nath, so ist es unnöthig, dieselben zu binden, es genügt vollständig, die Enden der Glasröhren einzufetten.

36. — **Modificirte Methode.** — Seit der ersten Veröffentlichung seiner Salpetersäurebestimmungsmethode hat Schlösing die

Manipulationen, welche die Umwandlung der Salpetersäure in Stickoxyd erfordern, vereinfacht. An Stelle des Ballons A wendet er jetzt eine kleine Retorte an, welche an dem dem Halse entgegengesetzten Theile eine Glasröhre trägt, in welche ein kleiner Trichter ragt, mit Hülfe dessen man nacheinander die Lösung des salpetersauren Salzes, das concentrirte Eisenchlorür, die Salzsäure und ein wenig Wasser zufliessen lässt. Die Eisenlösung und die Säure giesst man in das Glas, welches das Nitrat enthielt und dienen demnach zum Nachspülen desselben. Das Innere der kleinen Röhre und das Ende des Trichters müssen genügend gefettet sein, um zu vermeiden, dass die Flüssigkeit in den Zwischenraum steige. Am Halse der Retorte ist das Entwickelungsrohr a (Fig. 4) angebracht, welche das Gas in die Glocke C führt. Nach Einführung der Flüssigkeiten lässt man einen Strom Kohlensäure eintreten, den man am besten mit Hülfe eines continuirlichen Apparates (z. B. der von H. Deville) entwickelt und mit Hülfe eines zwischen dem Entwickelungsapparate und der Röhre befindlichen Hahnes regulirt. Sobald die Luft ganz ausgetrieben, schliesst man den Hahn, bringt die Glocke C über das Ende des Entwickelungsrohres und erhitzt, um die Reduction der Salpetersäure zu bewirken. Während der Reaction öffnet man ein- oder zweimal den Hahn ein wenig, um das etwa sich in dem Tubulus ansammelnde Stickoxydgas durch Kohlensäure zu verdrängen. Man sieht, dass diese Modification des Apparates das Verdrängen der Luft durch Kohlensäure bezweckt, was man sonst durch das Kochen des Ballons A erreichte.

37. — **Bestimmung der Salpetersäure als Stickoxydgas.**[1] — An Stelle der soeben beschriebenen, höchst genauen Methode kann man in den allermeisten Fällen folgendes von Th. Schlösing hauptsächlich zur Analyse des salpetersauren Natrons und Kali's empfohlene Verfahren anwenden. Die Erfahrung hat mich gelehrt, dass dasselbe zur Bestimmung der Salpetersäure fast in allen Fällen vorzüglich geeignet ist und ich habe deshalb kein Bedenken getragen, Schlösing's Verfahren im Kapitel der allgemeinen Methoden zu behandeln.

In dem der Analyse der zusammengesetzten Dünger gewidmeten Paragraphen werde ich angeben, wie man die salpetersäurehaltigen Substanzen behandeln muss, um sie für die Anwendung dieser Methode geeignet zu machen. Hier beschränke ich mich darauf,

[1]) Vorlesung über Analyse am Conservatoire des arts et métiers: Unveröffentlicht.

den allgemeinen Gang der Methode zu besprechen und den Grad der Genauigkeit darzulegen, welche die erzielten Resultate bieten.

38. — **Princip der Methode.** — Nehmen wir an, dass eine Salzsäure enthaltende Lösung von Eisenchlorür in einem kleinen Ballon, dessen Kork zwei Röhren trägt (Fig. 5), zum Kochen erhitzt werde. Eine der Röhren leitet Gas und Dämpfe in eine Wasserwanne, die andere taucht mit ihrem unteren Ende in die Flüssigkeit und trägt oben einen Trichter. Haben wir dann die Luft vollständig durch Kochen ausgetrieben und setzen wir durch die Trichterröhre die Auflösung eines Nitrates zu, so beginnt die bekannte Reaction sofort, Stickoxydgas entweicht und wir können dasselbe in einer mit Wasser gefüllten Glocke auffangen. Da die erhaltene Gasmenge der angewendeten Salpetersäuremenge proportional ist, so muss das Messen desselben gestatten, auf die im zersetzten Nitrate enthaltene Salpetersäuremenge zu schliessen. Mehrere Einwendungen lassen sich jedoch gegen dieses Verfahren aufstellen: zunächst verlangt das genaue Messen eines Gases die Berücksichtigung der Temperatur und des Barometerstandes, und die deshalb erforderliche Correction ist viel zu umständlich, sobald es sich um eine industriellen Zwecken dienende Methode handelt. Das Stickoxydgas ist ferner ein wenig löslich im Wasser, man ist demnach Verlusten ausgesetzt, während dasselbe den Inhalt der Glocke passirt oder während es über Wasser in der Wanne steht. Ein bei weitem grösserer Fehler kann aber durch den im Wasser gelösten Sauerstoff bewirkt werden, welcher sich mit dem Stickoxyd zu salpetriger Säure oder Salpetersäure verbinden kann. Die so gebildete Salpetersäure wird sich im Wasser auflösen und Stickstoffverluste hervorrufen.

Th. Schlösing umgeht durch ein einfaches Verfahren alle so eben besprochenen Fehlerquellen. Dasselbe besteht darin, dass er zunächst eine Bestimmung mit einem bekannten Gewichte eines reinen Nitrates ausführt und dieselbe mit dem durch ein gleiches Gewicht des zu untersuchenden Nitrates erhaltenen Resultate vergleicht. Die beiden Volumina von Stickoxydgas befinden sich unter gleichen Druck- und gleichen Temperaturverhältnissen und sind in dieser Beziehung proportionell den Nitratmengen, welche sie erzeugt haben. Sie sind übrigens unter gleichen Bedingungen aufgesammelt worden und gleichen Fehlerquellen ausgesetzt gewesen; auch in dieser Beziehung kann man demnach annehmen, dass sie vergleichbar sind. Die Erfahrung hat dies übrigens vollständig bestätigt. Zahlreiche Controlversuche haben

nämlich bewiesen, dass Stickoxydgas während mehrerer Stunden in einer Glocke über Wasser stehen kann, ohne eine Volumenveränderung zu erfahren, der man Rechnung tragen müsste. Ferner ist zu bemerken, dass man ungefähr 10 Salpetersäurebestimmungen, ohne Erneuerung des im Reductionsballon befindlichen Eisenchlorürs, so schnell hintereinander ausführen kann, dass die Bestimmung eines zum Vergleiche dienenden Gasvolumens nicht als eine wesentliche Complication des Verfahrens anzusehen ist.

3 bis 4 Decigramm eines salpetersauren Salzes genügen, um ungefähr 100 Cm. Stickoxydgas zu entwickeln. Da aber die Anwendung eines so geringen Gewichtes nicht die genügende Garantie einer guten Durchschnittsprobe bietet, so ist es zweckmässiger, ein grösseres Gewicht des zu untersuchenden Nitrates aufzulösen, auf ein bestimmtes Volumen zu bringen und einen gemessenen Bruchtheil der Lösung anzuwenden.

Zur Ausführung der Analyse bedarf man Normalflüssigkeiten, welche in einem bestimmten Volumen bekannte Gewichte salpetersauren Natrons für die Analyse des Natronsalpeters, und salpetersauren Kali's für die Untersuchung des Kalisalpeters, enthalten. Wendet man in jedem einzelnen Falle gleiche Gewichtsmengen der zu untersuchenden Substanz an, bringt sie auf ein gleiches Volumen wie die Normalflüssigkeit, so drückt die Verhältnisszahl der von der Normallösung und der zu analysirenden Lösung gelieferten Gasvolumina direct den Procentgehalt des zu untersuchenden Salzes aus. Ist diese Verhältnisszahl bei der Analyse eines Natronsalpeters z. B. 0.86, so enthält derselbe 86 % reines salpetersaures Natron.

Man sieht, dass bei dieser Methode das Gewicht der zur Bereitung der Normalflüssigkeiten angewendeten Salzmengen, ferner das Volumen derselben, sowie die Menge der zur Analyse verwendeten Lösung ganz willkürlich sind. Die einzige Bedingung zur Erreichung vergleichbarer Resultate ist die, dass man bei der Analyse der Normalflüssigkeit und der Probeflüssigkeit streng die gleichen Bedingungen einhält.

Bei Besprechung der Analyse der Ackerböden, der salpetersauren Salze, der zusammengesetzten Dünger und anderer landwirthschaftlich wichtiger Produkte werde ich den Gang angeben, den man einschlagen muss, um die Salpetersäurebestimmung in den Substanzen, die nur geringe Mengen davon enthalten, auf die

für Natron- und Kalisalpeter des Handels gültige Methode zurückzuführen.

Vorsausgesetzt, dass diese Vorbemerkungen genügend verstanden worden sind, können wir jetzt zur Beschreibung des zur Salpetersäurebestimmung nöthigen Apparates und den Gang der Analyse übergehen.

39. — **Beschreibung des Apparates.** — In den Kolben B (Fig. 5), von circa 200 Cm., bringt man ungefähr 40 Cm. einer Eisenchlorürlösung (s. Bereitung § 32) und ein gleiches Volumen salpetersäurefreie Salzsäure. Der Ballon ist durch einen Kautschukkork c verschlossen; derselbe trägt die zweimal gebogene

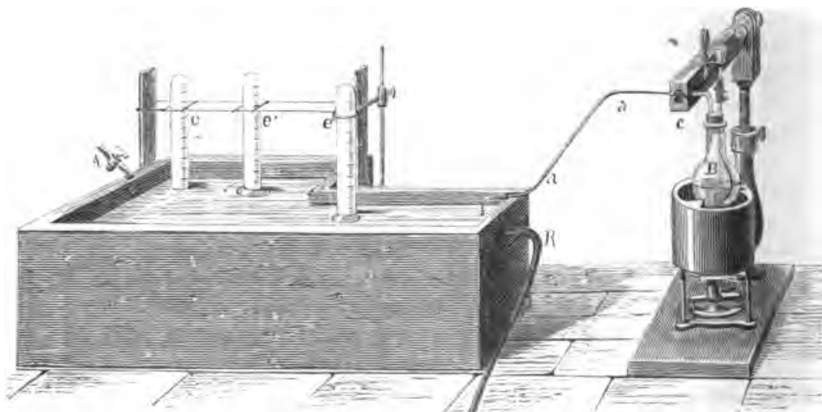


Fig. 5.
Apparat zur Bestimmung der Salpetersäure.

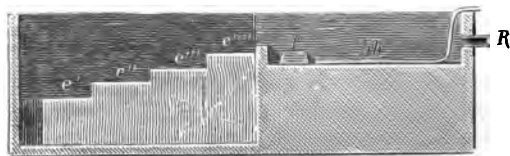


Fig. 6.

Entwickelungsröhre a, dessen horizontalen Schenkel man in einen Retortenhalter spannt und dessen Ende durch einen Kautschukschlauch mit einem Glasrohr verbunden ist, welches in das Wasser der Wanne taucht und auf diese Weise als Kühler wirkt, um die in B entwickelten Dämpfe zu verdichten. Dieses Rohr mündet unter einem kleinen Bleikegel t (Fig. 6) aus, auf welchen das

Eudiometer gestellt wird. Der Kork c trägt ferner ein gerades bis auf den Boden des Ballons gehendes Glasrohr, welches mit Hülfe eines Kautschukes mit einem kleinen Trichter verbunden ist. Ein Quetschhahn schliesst das Innere des Ballons von der äusseren Luft ab. Die in den Ballon ragende Röhre ist capillar ausgezogen, und zwar aus einem sofort zu erörternden Grunde.

Nachdem man die Eisenlösung und die Salzsäure in den Ballon gebracht und den Kork aufgesetzt hat, giesst man 2 bis 3 Cm. Salzsäure in den Trichter, um die in der Glasröhre befindliche Luft zu verdrängen, indem man Sorge trägt, den Quetschhahn zu schliessen, ehe der Trichter vollständig entleert ist, damit die Capillarröhre mit Flüssigkeit gefüllt bleibt. Ohne diese Vorsichtsmassregel würde diese Röhre während der Reaction kleine Mengen Luft entwickeln, was zu Fehlern Veranlassung geben kann. Dann erhitzt man mit Hülfe eines Bunsen'schen Brenners, der mit einer Krone versehen ist, welche die Flamme genügend vertheilt und unterhält ein lebhaftes Kochen.

Es ist zweckmässig, die Flamme durch einen Mantel vor dem Luftzuge zu schützen, der gleichzeitig dem Ballon als Unterlage dienen kann (s. Fig. 5). Hat man kein Gas zur Verfügung, so kommt man auch mit einer Spiritusflamme zum Ziele. Sobald die Luft vollständig ausgetrieben ist, was man daran erkennt, dass sich die Dämpfe in der Glasschlange verdichten, ohne Gasblasen zurückzulassen, setzt man einen mit Wasser gefüllten und durch ein Stativ gehaltenen Messcylinder auf. Lässt man jetzt mittelst einer Pipette 5 Cm. der zu untersuchenden Lösung in den Trichter fliessen und öffnet den Quetschhahn, so muss die Flüssigkeit langsam in den Ballon treten. Der geringe Durchmesser der Zuflussröhre verzögert das Eintreten der kalten Flüssigkeit, andernfalls würde die Flüssigkeit aus dem Kochen kommen und eine Absorption stattfinden. Ehe der Trichter ganz entleert worden, spült man mit ungefähr 10 Cm. Salzsäure nach, welche man ebenfalls in den Ballon fliessen lässt. Nach einem nochmaligen Nachwaschen mit Salzsäure schliesst man den Quetschhahn, indem man jedes Eindringen der Luft mit Sorgfalt vermeidet. Während des Einfliessens der salpetersäurehaltigen Flüssigkeit nnd des Nachwaschens geht die Reaction vor sich und dauert dann ungefähr noch zwei bis drei Minuten. Man ist sicher, dass dieselbe beendet ist, sobald die sich in dem Kühlrohre verdichtenden Dämpfe eine einzige Flüssigkeitscolonne bilden, welche nicht mehr durch Gasblasen unterbrochen ist. Es ist hierbei ganz wesentlich, dass

das Kühlrohr b nur einen geringen Durchmesser besitzt, damit die letzten Blasen von Stickoxydgas durch die sich verdichtenden Dämpfe ausgetrieben werden; in einer weiten Röhre würden die Gasblasen an den Wänden haften bleiben. Sobald die Operation beendet ist, setzt man eine neue Massglocke auf und beginnt sofort einen zweiten Versuch, ohne die Flüssigkeit aus dem Kochen kommen zu lassen.

40. — **Die pneumatische Wanne.** — Wir lassen hier einige Bemerkungen bezüglich der Einrichtung der pneumatischen Wanne folgen, die wir in Fig. 5 in perspectivischer Ansicht, in Fig. 6 im Aufriss gezeichnet haben. Sie besteht einfach aus einem mit Blei gefütterten Holzkasten, welcher an der dem Experimentator gegenüberliegenden Seite die treppenförmigen Absätze e, e', e'', e''' trägt, auf welche man die Massglocken stellt, sobald sie mit Stickoxydgas gefüllt sind. Die verschiedene Höhe der Absätze erlaubt, den inneren und äusseren Wasserstand gleich hoch zu stellen und so die verschiedenen Gasvolumina direct vergleichen zu können. Die Masscylinder werden durch zwei zwischen zwei Holzleisten ausgespannte Kupferdrähte, welche an verschiedenen Stellen unter sich verbunden sind, aufrecht gehalten. Die Salzsäuredämpfe, welche sich im Kühlrohre verdichten und schliesslich in die Wanne treten, würden dem Wasser bald eine so starke saure Reaction geben, dass die Hand des experimentirenden Chemikers angegriffen werden würde, wollte man nicht Sorge tragen, mit Hülfe des Wasserhahnes A und des Abflussrohres R den Inhalt der Wanne fortwährend zu erneuern. Ueberdies ist der Theil der Wanne, wo die Condensation der Salzsäure stattfindet, durch eine Brücke (Fig. 6), die ungefähr 2 bis 3 Mm. vom Wasserspiegel aufsteigt, von dem übrigen Theile der Wanne getrennt. Durch diese Einrichtung gelangt die Säure nicht bis in die eigentliche Wanne und wird durch R fortwährend weggespült.

Das mit der Salpetersäurelösung eingeführte Wasser und die zum Nachwaschen angewendete Salzsäure ersetzen die verdampfte Flüssigkeit, und da man nach Belieben Salzsäure zusetzen kann, so ist es leicht, das Volum des Kolbeninhaltes constant zu erhalten.

Hat man sämmtliche Lösungen, inbegriffen die Normallösung, der Analyse unterworfen, so schliesst man den Gasbrenner, nachdem man das Ende des Kühlrohres aus der Flüssigkeit gehoben hat, um ein Zurücksteigen des kalten Wassers, welches den Ballon sprengen könnte, zu vermeiden. Nachdem man sämmtliche Masscylinder auf einen passenden Absatz der Wanne gebracht hat,

kann man ablesen, indem man das Auge in gleiche Höhe mit dem gemeinsamen Niveau der verschiedenen Gasvolumina bringt. Jetzt bleibt nur noch übrig, das Verhältniss derselben zum Normalvolum festzustellen. Wir haben an hiesiger Versuchsstation Tabellen ausgerechnet, welche durch einfaches Ablesen, unter Vermeidung jeder Rechnung, die in der analysirten Substanz enthaltenen Menge salpetersaures Natron, beziehentlich salpetersaures Kali und Stickstoff auffinden lassen. (S. Anhang.)

41. — **Bereitung der Lösungen.** — Wir müssen jetzt die Bedingungen angeben, welche für die Darstellung der Normallösungen und der zu untersuchenden Lösungen massgebend sind.

a. Normalflüssigkeiten. Die 100 Cc. fassenden, in Hundertel oder halbe Hundertel getheilten Massglocken sind gross genug, um eine Ablesung auf $^1/_4$ Cc. genau zu gestatten. Da aber der Ablesungsfehler für jedes Volumen derselbe ist, so ist es natürlich vortheilhaft, möglichst grosse, d. h. nahezu 100 Cc. erreichende Volumina zu messen. Die Normalflüssigkeiten müssen demnach so gewählt werden, dass 5 Cc. derselben nahezu 100 Cc. Stickoxydgas entwickeln, einen mittleren Druck von 760 Mm. und eine Temperatur von 20° C. vorausgesetzt. Wir können die nöthigen Gewichtsmengen leicht folgendermassen berechnen:

Das Aequivalent des salpetersauren Kali's (Wasserstoff = 1) ist 101, das des Stickoxydgases = 30, demnach geben:

101 salpetersaures Kali = 30 Stickoxydgas

1 Gr. „ „ $= \frac{30}{101} = 0.297$ Gr.

Da nun ein Liter Stickoxydgas bei 0° und 760 Mm. in runden Zahlen 1.35 Gr. wiegt, so entspricht 0.297 Gr. einem Volumen von $\frac{0.297}{1.35} = 220$ Cc. bei 0° oder 231 Cc. bei 20°.

1 Gr. reines salpetersaures Kali giebt demnach 231 Cc. oder 0.433 Gr. = 100 Cc. Stickoxydgas.

Führen wir eine entsprechende Rechnung für das salpetersaure Natron aus, dessen Atomgewicht = 85, so erhalten wir:

0.364 Gr. reines salpetersaures Natron liefern 100 Cc. Stickoxydgas.

Da aber bei der Analyse die Temperatur des Gases oft 20° übersteigt, so ist es zweckmässig, die Salzmenge etwas zu verringern und pro 5 Cc. der Normallösungen folgende Zahlen zu wählen:

Salpetersaures Kali . . . . . 0.400 Gr.
Salpetersaures Natron . . . . 0.330 „

oder pro Liter

Salpetersaures Kali . . . . . . 80 Gr.
Salpetersaures Natron . . . . . 66 „

Um bei der Bereitung der Normalflüssigkeiten mit wasserfreien Salzen zu thun zu haben, empfiehlt es sich, dieselben in einer Porcellan- oder einer Platinschaale zu schmelzen. Nach dem Erkalten zerreibt man dieselben in einem trockenen Mörser, wägt sofort, löst sie in einer Literflasche zunächst in 6- bis 800 Cc. Wasser auf, füllt dann bis zur Marke, mischt sorgfältig und hebt die Normalflüssigkeit in trocknen, mit Glasstöpseln verschlossenen Flaschen auf.

b. Die zu untersuchende Lösung. — Handelt es sich um die Analyse von Kali- und Natronsalpeter, so wägt man, nach sorgfältiger Probenahme, 80 Gr. des ersten und 66 Gr. des letzteren Salzes ab, löst sie in Wasser auf und filtrirt die Lösung zur Abscheidung von sandigen und erdigen Unreinigkeiten, direct in die Literflasche. Nach genügendem Nachwaschen füllt man bis zur Marke auf.

Man sieht leicht ein, dass 30 bis 40 Cc. der Eisenlösung (s. deren Bereitung § 32) für mehrere Analysen genügen. Die 0.330 Gr. salpetersaurem Natron entsprechende Eisenmenge ist 0.660 Gr., da nun 40 Cc. unserer Lösung 8 Gr. Eisen enthalten, d. h. ungefähr 0.660 × 12, so folgt daraus, dass die 40 Cc. Eisenlösung für zwölf Analysen dienen können.

Th. Schlösing hat seine Methode einer directen Controle unterworfen, welche, wie man aus folgenden Zahlen ersieht, durchaus genügende Resultate ergeben hat.

Er bereitete sich fünf Lösungen von reinem salpetersauren Natron, welche enthielten:

I.	6.400 Gr.	in 100 Cc.
II.	6.109 „	„
III.	5.790 „	„
IV.	5.515 „	„
V.	5.305 „	„

Die vier letzten Lösungen stehen demnach, mit der ersten verglichen, in folgenden Verhältnissen:

II.	95.45	pro 100
III.	90.47	„
IV.	86.17	„
V.	82.89	„

Als man die fünf Lösungen der Analyse unterwarf, erhielt man folgende Volumina:

I. = 93.6, II. = 89.3, III. = 84.5, IV. = 80.8 und V. = 77.5 Cc. Das Verhältniss der vier letzten Volumina zu dem ersten ist demnach das folgende:

	Gefunden.	Berechnet.
II.	95.3	95.45
III.	90.3	90.47
IV.	86.3	86.17
V.	82.8	82.89

Die Uebereinstimmung dieser Zahlen ist so vollständig, als es überhaupt von einer Handelsmethode verlangt werden kann.

Nachdem Schlösing die Zuverlässigkeit seiner Methode für salpetersäurereiche Substanzen, wie die Nitrate des Handels bewiesen hatte, prüfte er dieselbe auch für salpetersäurearme, wie z. B. die gemischten Dünger und stellte hierzu folgende Lösungen dar:

VI.	2.9735 Gr.	salpetersaures	Natron	in	100 Cc.
VII.	2.0170 „	„	„	„	
VIII.	0.9930 „	„	„	„	
IX.	0.5185 „	„	„	„	

Diese Lösungen stehen im Vergleich mit Nr. I. in folgendem Verhältniss:

VI.	46.46	pro 100
VII.	31.51	„
VIII.	15.51	„
IX.	8.101	„

Die vier zuletzt bereiteten Lösungen wurden gleichzeitig mit Nr. I der Analyse unterworfen und gaben folgende Resultate:

I. = 94.0; VI. = 43.9; VII. = 30.1; VIII. = 15.0; IX. = 8.1 Cc.

Wenn wir wie oben das Verhältniss dieser Volumina zum Volumen Nr. I ausrechnen, so erhalten wir folgende Zahlen:

	Gefunden.	Berechnet.
VI.	46.70	46.46
VII.	32.00	31.51
VIII.	15.95	15.31
IX.	8.61	8.101

Die Uebereinstimmung findet jetzt nur noch bis zu $^1/_2$ p. 100 statt, was darin seinen Grund hat, dass die Operation nicht mehr unter ganz gleichen Verhältnissen stattfindet, da die über Wasser aufgefangenen Gasmengen sehr verschieden sind. Will man, bei Anwendung salpetersäurearmer Lösung denselben Genauigkeitsgrad erreichen, wie bei reichen Lösungen, so hat man nur nöthig, wie wir dies übrigens bei der Analyse der Düngemittel angeben werden, das doppelte oder dreifache Volumen, d. h. 2, 3 oder 4 Pipetten von 5 Cc. zuzusetzen und die erhaltenen Resultate durch 2, 3 u. s. w. zu dividiren.

VII. Bestimmung des Ammoniaks.

42. — **Bestimmung des Stickstoffs in Form von Ammoniak.** — Der Chemiker, welcher sich hauptsächlich der Untersuchung landwirthschaftlich wichtiger Stoffe widmet, hat häufig den Stickstoff in der Form von Ammoniak in einer grossen Anzahl, ihrer Natur nach ganz verschiedener Stoffe zu bestimmen: in der Luft, dem Ackerboden, im Sevage, im Regenwasser, im Stalldünger, in den Excrementen und endlich in den Handelsdüngern, dem schwefelsauren Ammoniak, dem durch Behandeln der thierischen Abfälle mit Schwefelsäure erhaltenen Düngern etc. Der Stickstoff kann in den zu untersuchenden Produkten als Ammoniak allein, oder mit Stickstoff in organischen Verbindungen, oder mit Stickstoff als Salpetersäure, oder mit beiden zusammen vorkommen.

Diese einzelnen Fälle werden wir in dem der Analyse dieser Produkte gewidmeten Kapitel ausführlich besprechen, hier aber nur die allgemeine Methode der Ammoniakbestimmung behandeln.

Die ursprünglich von Bineau angegebene, von Boussingault und von Schlösing modificirte Methode zur Bestimmung geringer Mengen Ammoniak (s. auch Bestimmung des Ammoniaks in der Luft) ist auf das Austreiben des in einer Lösung als Salz befindlichen Ammoniaks durch eine nicht flüchtige Basis begründet. Sie liefert die zuverlässigsten Resultate und werden wir uns auf deren alleinige Beschreibung beschränken.

Wir nehmen an, dass wir es mit Ammoniak in wässriger Lösung zu thun haben und dass dasselbe an eine Säure gebunden ist, welche mit Kalk oder Magnesia ein nicht flüchtiges Salz bildet.

43. — **Beschreibung des Apparates.** — Der von Boussingault

angegebene Destillationsapparat ist in Fig. 7 dargestellt. Er besteht aus einem auf einem Ofen oder einem Gasbrennerstativ ruhenden Glasballon, dessen Capacität je nach den Bedürfnissen zwischen 500 ünd 1500 Cc. schwankt.

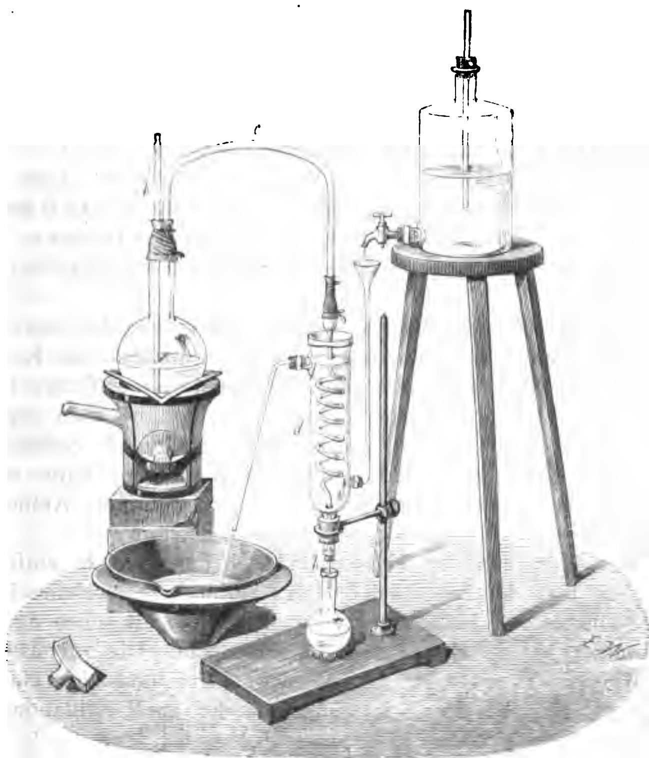


Fig. 7.
Apparat zur Bestimmung des Ammoniaks.

Der Kork trägt zwei Glasröhren: b zum Einfliessenlassen der das Ammoniak enthaltenden Flüssigkeit und des Nachspülwassers, c hat den Zweck, die sich im Ballon entwickelnden Ammoniak- und Wasserdämpfe in den Kühler zu leiten. Die Röhre c ist in der Weise gebogen, wie es Fig. 7 zeigt, ihr Durchmesser muss genügend weit sein und ungefähr 1 cm. betragen, damit während des Kochens keine Flüssigkeit mit übergerissen werde. Der Kork, welcher den Ballon schliesst und der, welcher die

Röhre c mit dem Kühler verbindet, müssen von sehr guter Qualität sein, in welchem Falle ein weiterer Sicherheitsverschluss mit Gyps u. s. w. überflüssig ist.

44. — **Gang der Analyse.** — Ist der Apparat so weit fertiggestellt, der Kühler mit Wasser gefüllt und mit Hülfe eines Flacon's von Mariotte oder durch ein Reservoir gespeist, so bringt man in den Ballon calcinirte, ammoniakfreie Magnesia, schliesst den Kork und setzt unter den Kühler einen kleinen Ballon mit flachem Boden, welcher die titrirte Schwefelsäure (s § 45 und folgende) aufnimmt, indem man dafür sorgt, dass das Ende des Kühlrohres ungefähr 4 bis 5 Millim. in die titrirte Säure taucht. Jetzt giebt man die ammoniakhaltige Flüssigkeit durch die Röhre b zu und wäscht sorgfältig mit destillirtem, ammoniakfreiem Wasser so lange nach, bis das Volum der im Ballon befindlichen Flüssigkeit 250 Cc. ausmacht.

Jetzt ist Alles zur Analyse bereit; man brennt den unter dem Ballon befindlichen Gasbrenner an und erhitzt bis zum Kochen. Die sich in dem Kühlrohre verdichtenden Dämpfe fliessen in die titrirte Schwefelsäure und man erhitzt so lange, bis man ungefähr 100 Cc., d. h. $^2/_5$ der ursprünglich im Ballon A befindlichen Flüssigkeit aufgefangen hat. Man ist in diesem Falle sicher, wie es Boussingault nachgewiesen, dass das gesammte Ammoniak überdestillirt ist.

Man kann nun den kleinen Ballon h mit Vorsicht entfernen, nachdem man den unteren Theil des Kühlrohres, welches in die Säure tauchte, mit Hülfe einer Spritzflasche abgewaschen und das Spülwasser hat in den Ballon laufen lassen. Die unvollständig mit Ammoniak gesättigte Lösung wird titrirt und eine einfache Rechnung ergiebt den Stickstoffgehalt der zur Destillation verwendeten Flüssigkeit.

45. — **Bereitung der titrirten Schwefelsäure und titrirten Natronlauge.** — Die Schwierigkeit, welche die Bereitung alkalischer Normalflüssigkeiten von bestimmtem Gehalte und von absoluter Reinheit unter Anwendung des Natrons und Kali's des Handels bieten, hat mich veranlasst, ein einfaches und sicheres Mittel zu suchen, um dem Gehalt eine Säure durch Titriren festzustellen, ohne Kali- und Natronflüssigkeit anwenden zu müssen. Die an hiesiger Station befolgte Methode beruht auf der Anwendung des reinen kohlensauren Kalkes zur Titerstellung. Der kohlensaure Kalk besitzt dem Natron- und Kalihydrat und dem ohlensauren Natron gegenüber zwei Vortheile: Die Leichtigkeit

mit welcher man denselben chemisch rein darstellen kann[1]) und seine Unveränderlichkeit.

a) Titrirung durch kohlensauren Kalk. — Um den Gehalt einer Säure zu bestimmen, verfährt man folgendermassen: Es handelt sich z. B. darum, eine Salzsäure zu analysiren. Man misst ein bestimmtes Volum, z. B. 100 Cc. der zu untersuchenden Säure ab und verdünnt sie bis auf einen Liter. Dann wägt man 2.500 Gr. reinen, auf dem Sandbade vollständig ausgetrockneten kohlensauren Kalk ab, bringt denselben in ein Glas mit flachem Boden und weitem Hals und setzt dann mit einer Masspipette 10 Cc. der verdünnten Salzsäure zu, sobald das Aufbrausen nachgelassen, setzt man nochmals 10 Cc. Säure zu und wiederholt dies bis zur vollständigen Auflösung des kohlensauren Kalkes. Man notirt die Anzahl der gebrauchten Cubikcentimeter, z. B. 80; dann bringt man in ein zweites Gefäss eine der zur ersten Operation angewendeten Säure gleiche Menge, in unserm Falle also 80 Cc., färbt die Flüssigkeit mit einigen Tropfen Lakmuslösung und sättigt dann beide Lösungen mit einer beliebigen Natron- oder Kalilauge[2]), indem man die hierzu angewendete Menge Cubikcentimeter notirt.

Wir setzen z. B. voraus, dass die Salzsäurelösung 77, die zum Theil mit kohlensaurem Kalke gesättigte Lösung aber nur 15 Cc. Natronlauge gebraucht hätte.

Die Differenz beider Zahlen ($77 - 15 = 62$) drückt natürlich das Volumen der Natronlauge aus, welches dem durch den kohlensauren Kalk gesättigten Säurevolum entspricht. Der Ansatz:

---

[1]) Man löst weissen Marmor in Salpetersäure auf, dampft bis zur Trockne ab und glüht in einer Platinschaale bis zur Zersetzung eines kleinen Theiles des salpetersauren Salzes und Bildung von etwas Aetzkalk an der Oberfläche. Man löst in Wasser auf, kocht einige Zeit, filtrirt durch reines Filtrirpapier und giesst die kalte Lösung in eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Ammoniak im Ueberschuss. Man decantirt, bringt auf einen mit etwas Baumwolle verstopften Trichter und wäscht dann lange mit heissem Wasser aus. Wenn salpetersaures Ammoniak mit dem kohlensauren Kalke zurückbliebe, so würde sich beim Trocknen oder zu Anfang des Glühens salpetersaures Salz bilden und der Gewichtsverlust, welchen der kohlensaure Kalk erleidet, würde ein falsches Resultat liefern; der reine kohlensaure Kalk liefert genau 44 % Verlust beim Glühen. (Nouvelle méthode générale d'analyse chimique, par H. Sainte-Claire-Deville; Annales de Chimie et de Physique, 3e série, t. XXXVIII, p. 1.)

[2]) Die gewöhnliche Natronlauge des Handels, 8 bis 10 mal mit Wasser verdünnt, eignet sich ganz gut hierzu.

$$77 : 80 = 62 : x.$$

giebt denn auch das Volum dieser Säure, x = 64.4, d. h. $\frac{64.4}{80}$ der Säurelösung sind durch 2.500 Gr. kohlensauren Kalk gesättigt worden. Hieraus folgt, dass 80 Cc. = 3.106 Gr. und 1 Liter = 38.825 Gr. kohlensauren Kalk erfordern würde. Da nun 50 Gr. kohlensaurer Kalk = 36.5 Gr. wasserfreier Salzsäure entsprechen, so enthält unsere Lösung 28.346 Gr. oder die zu untersuchende Salzsäure 283.46 Gr. pro Liter.

Geht man von der Menge der verbrauchten Cubikcentimeter Natronlauge aus, welche man angewendet hat, um die beiden sauren Flüssigkeiten zu titriren, so kann man vorstehende Rechnung wesentlich vereinfachen.

Man hat nämlich einestheils gefunden, dass 2.500 Gr. kohlensaurer Kalk = 77 — 15 = 62 Cc. Natron entsprechen, anderntheils dass 80 Cc. Säure 77 Cc. Natronlauge sättigen, die Gleichung:

$$x = \frac{2.5 \times 77}{77 - 15}$$

giebt uns demnach das 80 Cc. Säure entsprechende Gewicht an kohlensaurem Kalk. Man ersieht hieraus, dass es einfach genügt, die angewendete Menge Kalk mit der Verhältnisszahl der bei beiden Versuchen verbrauchten Volumina Natronlauge zu multipliciren, um die der angewendeten Säure entsprechende Menge kohlensauren Kalk zu finden. Es genügt, uns daran zu erinnern, dass 50 Gr. kohlensaurer Kalk einem Aequivalent irgend welcher Säure entsprechen, um einzusehen, dass man den Gehalt dieser Säure findet, wenn man das Aequivalentgewicht der Salzsäure (36.5) mit einem Coëfficienten multiplicirt, den man durch Division von 3.106 (Kalkmenge, welche 80 Cc. Säure sättigt) durch 50 erhält. Hätte man Salpetersäure zu untersuchen, so muss man natürlich 54 statt 36.5 anwenden.

Zum schnellen Ausrechnen der gesuchten Zahl bedient man sich zweckmässig folgender einfachen Formeln:

$$P \times \frac{S}{S - S'} = Q; \quad \frac{Q}{50} = C.$$

P = Gewicht des angewendeten kohlensauren Kalkes.
S = Volum der zum Sättigen der Säure verbrauchten Natronlauge.
S' = Volum der zum Sättigen der mit kohlensaurem Kalk theilweise neutralisirten Säure, verbrauchten Natronlauge.

Q = Menge des zur Neutralisirung der Säure verbrauchten kohlensauren Kalkes.

50 = Aequivalent des kohlensauren Kalkes.

C = Coëfficient, den man mit dem Aequivalent der zu untersuchenden Säure multipliciren muss, um den Gehalt irgend einer Säure zu erfahren.

Endlich bemerken wir noch, dass die Reinheit der verwendeten Säuren die Genauigkeit der Resultate nicht beeinflusst, da die Methode auf das Gesetz der Aequivalente basirt ist.

b. — Titrirung mit reinem Aetzkalk. — Schlösing wendet titrirte Flüssigkeiten an, deren Gehalt nach einer etwas abweichenden, im Grunde aber der vorstehenden gleichen Methode bestimmt wird.

Die zu bereitende Titrirflüssigkeit soll z. B. ungefähr 0.05 Gr. Schwefelsäure in 10 Cc. enthalten.

Man wägt demnach 61.3 Gr. reine Schwefelsäure ab und verdünnt sie mit Wasser bis zu 10 Liter und lässt erkalten.

Um diese Lösung genau zu titriren, wägt man in einem Platintiegel 1.250 Gr. reinen kohlensauren Kalk ab (H. Deville), glüht auf dem Gebläse und wägt auf's Neue, dann schüttet man den Inhalt des Tiegels in einen trocknen Ballon von 1.5 bis 2 Liter, wägt den Tiegel zurück und kennt demnach durch Differenz die angewendete Menge Kalk, z. B. 0.688 Gr. Hierauf schüttet man einige Cubikcentimeter Wasser in den Ballon, indem man letzteren geneigt hält, um einen Verlust durch Spritzen zu vermeiden.

Hierauf misst man mit Hülfe einer 100 Cc.-Pipette 200 Cc. der verdünnten Schwefelsäure genau ab, lässt sie in den Ballon fliessen, spült den Hals mit 5 bis 6 Cc. destillirtem Wasser nach, schüttelt um und färbt mit einigen Tropfen Lakmus. Man hat demnach 1,250 Gr. kohlensauren Kalk und 200 Cc. d. h. 1.50 Gr. Schwefelsäure verwendet. Obgleich diese Mengen äquivalent sind, so ist die Neutralisation fast niemals vollkommen, weil man einestheils ein wenig Kalk in dem Tiegel lässt und andertheils die 200 Cc. nicht genau 1.50 Gr. Schwefelsäure enthalten. Die Flüssigkeit ist nach beendeter Reaction entweder blau, oder roth.

1. Fall. Die Flüssigkeit ist blau (alkalisch). In diesem Falle füllt man eine Bürette von 25 Cc. mit der verdünnten Säure und eine andere mit einer Kalklösung, die man auf die zu titrirende Säure einstellt (z. B. 10 Cc. Säure = 15 Cc. Kalklösung).

Dann setzt man zu der blaugebliebenen Flüssigkeit tropfenweise Säure, bis dieselbe deutlich roth geworden ist und zerdrückt

mit Hülfe eines Glasstabes etwa unzersetzt gebliebene Körnchen von kohlensaurem Kalk. Glaubt man nicht alle Kohlensäure ausgetrieben zu haben, so kocht man die Flüssigkeit und lässt sie erkalten. Dann sättigt man genau mit Hülfe der Kalklösung und hat die Titration beendet.

Nehmen wir an, wir hätten folgende Resultate erhalten:

Angewendeter Kalk	0.688 Gr.
Angewendete Säure	200 Cc.
Säure im Ueberschuss zugesetzt (12 Cc., die zu ihrer Sättigung 9 Cc. Kalklösung erfordern)	6 Cc.
Gesammtmenge der Säure . .	206 Cc.

$$\text{Demnach } 206 \text{ Cc. Säure} = 688 \text{ Kalk} = \left(688 \times \frac{40}{28}\right) SO_3.$$

$$10 \text{ Cc. Lösung} = 0.0476 \text{ Gr. } SO_3.$$

2. Fall: Die Flüssigkeit ist sauer: man setzt von der Kalklösung bis zur blauen Färbung zu und berechnet den Säuregehalt.

c. — Titrirung mittelst Natronlauge. — In vielen Laboratorien bedient man sich folgender Methode, die, gut ausgeführt, ebenfalls zuverlässige Resultate liefert:

1. Verdünnte Schwefelsäure. — Man wägt ungefähr 60 Gr. reines Schwefelsäurehydrat ab, verdünnt genau auf 2 Liter (bei 15° C.), misst dann mit einer Pipette, welche man für die Ammoniakbestimmungen reservirt, 20 Cc. ab und bestimmt die Schwefelsäure durch Ausfällen mit Chlorbaryum. Die angewendete Concentration (60 Gr. Säure pro 2 Liter) entspricht 0.16 à 0.18 Gr. Stickstoff, pro 20 Cc., d. h. 20 Cc. erfordern zu ihrer Sättigung 0.180 à 0.200 Ammoniak.

2. Alkalische Titerflüssigkeit. — Die nach vollendeter Destillation des Ammoniaks zum Zurücktitriren der Schwefelsäure angewendete alkalische Flüssigkeit bereitet man, wenn man 50 Gr. reines Aetznatron in 2 Liter Wasser bei der Temperatur von 15° C. auflöst, filtrirt und ihren Gehalt mit Hülfe der Schwefelsäure stellt.

Auf diese Weise erhält man zwei Titrirflüssigkeiten, welche, in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt, während mehrerer Monate ihren Gehalt nicht verändern und, zugleichen Volumen angewendet, sich ungefähr sättigen.

An mehreren Versuchsstationen, z. B. in Göttingen, Halle und Gembloux verwendet man mit grossem Vortheile Barytwasser, welches man in einer mit Ausflussheber versehenen Flasche monatelang kohlensäurefrei erhalten kann, wenn man nur Sorge

trägt, dass die beim Ausfliessen der Flüssigkeit in die Flasche strömende Luft vorher eine mit Aetzkali- und Natronkalkstückchen gefüllte Röhre passirt. Als Indicator bedient man sich in diesem Falle einer stark mit Wasser verdünnten alkoholischen Lösung von Rosolsäure, welche ein gegen Säuren und Alkalien höchst empfindlicher Farbstoff ist.

46. — **Methode von Schlösing.** — In den meisten Fällen, besonders bei der Analyse der als Dünger verwendeten, ammoniakhaltigen Substanzen, giebt der Boussingault'sche Apparat vollkommen genaue Resultate; handelt es sich dagegen um die Bestimmung sehr kleiner Mengen Ammoniak im Regenwasser, in der Luft u. s. w., so ist es vorzuziehen, das von Schlösing bei Gelegenheit seiner Untersuchungen über den Ammoniakgehalt der Luft angewendete Verfahren zu wählen. Das Princip der Methode ist dasselbe, nur die Anordnung des Apparates ist geändert und gestattet, die hauptsächlichste Fehlerquelle des Boussingault'schen Apparates

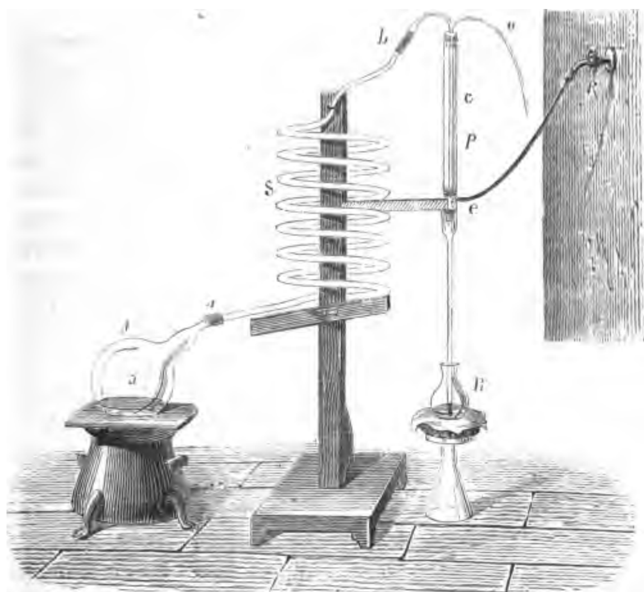


Fig. 8.
Schlösing's Apparat zur Bestimmung des Ammoniaks.

zu vermeiden, die darin besteht, dass die sich condensirenden Wasserdämpfe das Glas ein wenig angreifen und eine geringe Menge

Alkali in Lösung bringen. Das von Schlösing angewendete Kühlrohr hat den Zweck, die grösste Menge der Wasserdämpfe zu concentriren und in den Ballon zurückfliessen zu lassen. Das Ammoniak dagegen, welches viel flüchtiger ist als Wasser, geht mit dem Theil der Dämpfe über, die sich erst in dem Platinrohr verdichten. Die Wirkung des Kühlrohres S ist der der einzelnen Abtheilungen eines Alkoholrectificationsapparates analog und ermögticht die gesammte, in einem grossen Volum Wasser enthaltene Menge Ammoniak in einem sehr kleinen Volum Wasser zu concentriren und so die Genauigkeit der Titration mit Hülfe von Lackmus wesentlich zu erhöhen, so dass dieselbe gestattet, das Ammoniak bis auf $^1/_{100}$ Milligramm genau zu bestimmen.

47. — **Beschreibung des Apparates.** — Die Destillation geschieht per ascensum in dem Kühlrohre S, welches durch einen Kautschuk mit dem Ballon a verbunden ist, in welchen die im Kühlrohre sich verdichtenden Dämpfe fortwährend zurückfliessen. Das obere Ende des Kühlrohres ist bei b mit Hülfe eines Kautschukrohres mit einem gebogenen Platinrohr c verbunden, welches in einem kleinen durch ein Reservoir R gespeisten Kühler steckt. Das kalte Wasser tritt unten ein, bei o fliesst das heisse ab.

Das untere Ende des Platinrohres taucht bei e in ein trichterförmig erweitertes Glasrohr ein, dessen unteres Ende in die im Ballon B befindliche titrirte Schwefelsäure taucht, in welcher sich das entwickelte Ammoniak condensirt. Wir werden bei Gelegenheit der Luftanalyse auf diese vorzügliche Disposition zurückkommen, welche das Schlösing'sche Verfahren der Ammoniakbestimmung zu einer in jeder Beziehung einwurfsfreien Methode macht.

VIII. — Bestimmung der Kohlensäure.

48. — **Princip der Methode.** — Das von Schlösing angegebene Verfahren bietet gegenüber dem bis jetzt bekannten, beträchtliche Vortheile dar und gestattet einen hohen Grad von Genauigkeit zu erreichen. Die Schlösing'sche Methode erfüllt folgende Bedingungen: Füllung des Destillationsapparates mit der die Kohlensäure enthaltenden Flüssigkeit, ohne dass dieselbe durch Diffusion Gas verlieren oder aufnehmen kann; Zurückfliessen der flüssigen Destillationsprodukte, welche bei den gewöhnlich angewendeten Apparaten Grund zu Irrthümern geben; vollständiges Ueberführen der Kohlensäure in das Absorptionsgefäss.

49. — Beschreibung des Apparates. — Die Destillation findet in dem Ballon B (Fig. 9) statt, dessen Volum je nach der Art der Analyse variirt, aber gewöhnlich 1½ Liter misst. Der Hals des Ballons ist bis auf 1 Cm. verjüngt und durch einen Kautschuk mit dem Tförmigen Glasrohr a b verbunden, dessen Schenkel b mit einem aufwärts geneigten Liebig'schen Kühler (Fig. 10) und dessen anderer Schenkel mit Hülfe eines Kautschuks mit dem Messinghahn r in Verbindung steht. Die in die Flüssigkeit des Ballons herabsteigende, in eine Spitze ausgezogene Röhre c ist demnach eigentlich nichts anderes, als die Verlängerung des Hahnes r. Das Condensationsrohr muss wenigstens einen Cm. Durchmesser haben, damit die Gase frei durchstreichen können, ohne das zurückfliessende Wasser aufzuhalten; es trägt bei d einen kleinen Tubulus mit Hahn und Trichter, mit Hülfe dessen man im passenden Augenblicke die zur Zersetzung etwa vorhandener Carbonate nöthige Säure einfliessen lässt. Das Rohr des Kühlers ist mit Hülfe des Kautschuks e mit einem Röhrensystem t, t' und t'' verbunden; t und t'' enthalten Chlorcalcium, t' ist mit Kalistücken gefüllt, es hat die Form der von Schlösing angegebenen Absorptionsröhre (Annales de physique et de chimie t. XXI, 3. Série).

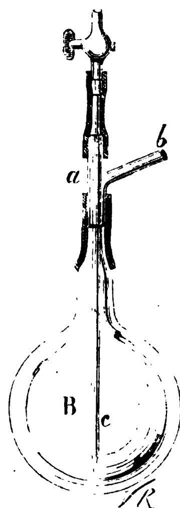


Fig. 9.

Es ist kaum nöthig zu bemerken, dass das Kali durch Baryt oder durch eine ammoniakalische Lösung eines Barytsalzes vertreten werden muss, sobald die Kohlensäure von einer andern flüchtigen Säure begleitet wird.

Die Röhre t'' steht durch den Kautschukschlauch g mit dem Aspirator V (Fig. 10) in Verbindung, dessen Einrichtung genügend aus der Zeichnung erhellt; wir wollen nur hinzufügen, dass das oben offene Rohr s jederzeit gestattet, durch Vergleich der Wasserniveaus in V und in s sich von der Energie der Aspiration zu überzeugen und dass das so ausgestattete Gefäss V, wenn man dasselbe noch mit einem Thermometer versieht, auch als Gasometer zum Auffangen und Messen eines Gases dienen kann und sich überhaupt als sehr nützlich in einem Laboratorium erweist.

50. — Gang der Analyse. — Wir wollen jetzt den Gang

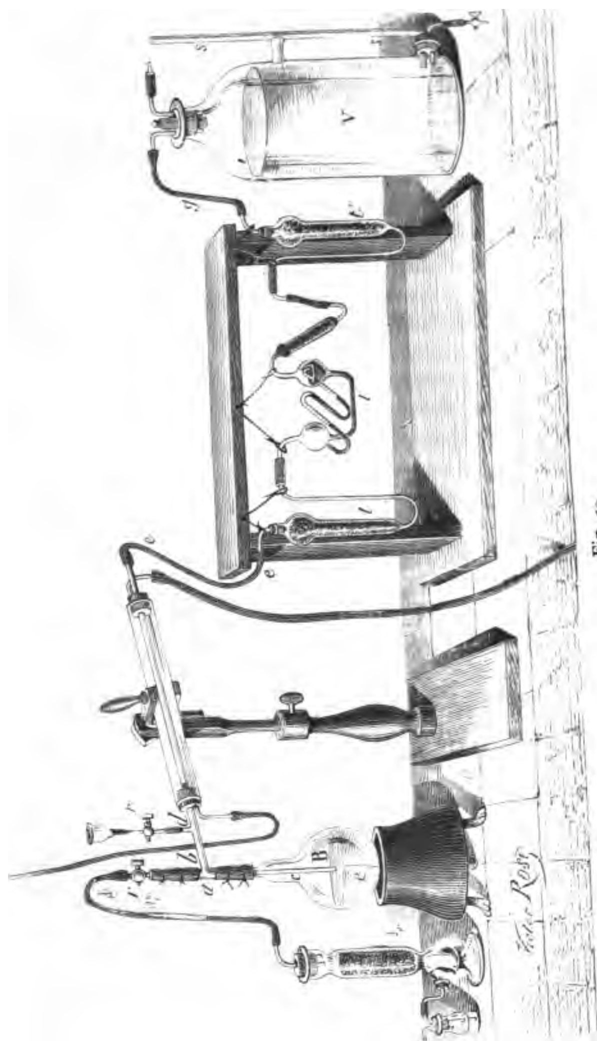


Fig. 10.
Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure.

einer Analyse beschreiben, indem wir als Beispiel die Bestimmung der Kohlensäure in einem Wasser wählen.

Man beginnt zunächst die Luft aus dem Ballon B zu treiben; zu diesem Zwecke füllt man denselben mit ungefähr 50 bis 100 Cc. destillirtem Wasser, setzt das T-rohr mit geschlossenem Hahne auf und kocht während einiger Minuten. Während des Kochens neigt man den Ballon etwas, um den Ueberschuss des Wassers durch den Schenkel b ausfliessen zu lassen, schliesst den Kautschuk der Röhre b mit Hülfe eines gefetteten Glasstäbchens, lässt erkalten und bringt ihn auf eine Waage, welche gestattet, circa 2 Kilogr. mit einer Genauigkeit von ½ Gr. zu wägen. Um den Ballon mit dem zu untersuchenden Wasser zu füllen, genügt es, den Hahn in dasselbe zu tauchen und offen zu halten, bis der Ballon zu ⅔ gefüllt ist; eine zweite Wägung giebt dann das Gewicht des eingetretenen Wassers.

Nun bringt man den Ballon auf den Gasofen, setzt ihn mit Hülfe eines auf den Hahn r gestülpten Kautschukschlauches mit einer, mit durch Kalilauge getränkten Bimsteinstücken gefüllten Waschflasche in Verbindung, öffnet dann langsam den Hahn und füllt so den Ballon mit kohlensäurefreier Luft. Jetzt kann man das die Kautschukröhre verschliessende Glasstäbchen entfernen, indem man den Kautschuk mit dem Finger zusammendrückt und ihn mit der Glasröhre des Kühlers verbindet. Der Ballon steht jetzt mit den Röhren t, t' und t'' und dem Aspirator in Verbindung. Es bleibt nur noch übrig, durch den Glashahn r' die zum Zersetzen der Carbonate nöthige Säure zufliessen zu lassen und hierauf zu erhitzen.

Um jeden Verlust an Kohlensäure zu vermeiden, sorgt man von Anfang der Analyse an dafür, dass der im Innern des Apparates herrschende Druck geringer (5 bis 10 Cm. Wasser), als der der Atmosphäre ist, was der Aspirator V gestattet. Beim Beginn des Kochens und so lange, als sich Kohlensäure aus der Flüssigkeit entwickelt, muss man das Feuer möglichst mässigen, damit sich das Durchstreichen der Gase durch die Absorptionsröhre verzögere. Schliesslich kocht man stärker, öffnet den Hahn r und bewirkt so ein Durchstreichen von Luft durch die kochende Flüssigkeit, was sich nach den Beobachtungen von Schlösing sehr empfiehlt, da dann das Kochen und die Gasentwickelung mit grosser Regelmässigkeit von Statten geht. Man unterbricht die Aspiration, sobald man 300 Cc. Wasser aufgefangen hat, was gewöhnlich 20 Minuten

erfordert, hört auf zu erhitzen und trennt die Kaliröhren zunächst von der Röhre t'', dann von t'.

Der Apparat gestattet auch, die Gesammtkohlensäure eines Wassers in zwei Operationen zu bestimmen, d. h. zuerst die durch Kochen ohne Anwendung von Säure ausgetriebene und dann die als neutrales Carbonat vorhandene Kohlensäure. Nachdem man während 10 oder 15 Minuten gekocht hat, hört man auf zu aspiriren, mässigt das Feuer und wägt die Kaliröhre. Hat man diese wieder eingeschalten, so lässt man durch den Hahn r' tropfenweise Säure zufliessen und beginnt die zweite Operation. Es ist hierbei jedoch zu bemerken, dass die durch die erste Operation erhaltene Menge nicht genau der freien oder als doppelkohlensaures Salz vorhandenen Kohlensäure entspricht und die durch das darauf folgende Kochen mit Säure entwickelte Kohlensäure nicht ausschliesslich von den neutralen Carbonaten herrührt. Die Kieselsäure der natürlichen Wässer zersetzt nämlich bei andauerndem Kochen die kohlensauren Salze; kocht man demnach während des ersten Theils der Operation nicht lange genug, so läuft man Gefahr, nicht alle freie Kohlensäure zu erhalten, kocht man zu lange, so kann man, ausser der freien Kohlensäure, auch einen Theil der an Basen gebundene austreiben.

51. — **Bestimmung der Kohlensäure in Ackerböden.** — Man kann denselben Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure in festen Körpern, z. B. der Ackerböden, benutzen. In diesem Falle füllt man B zur Hälfte mit reinem Wasser, kocht, schliesst dass T förmige Rohr, lässt erkalten, füllt mit kohlensäurefreier Luft, fügt schnell die Erde ein und stellt den Apparat zur Analyse zusammen. Die kalte Säure lässt man tropfenweise zufliessen, so lange sich Kohlensäure entwickelt, und verfährt im Uebrigen wie oben beschrieben.

IX. Die Bestimmung der Phosphorsäure.

52. — **Wichtigkeit der genauen Bestimmung der Phosphorsäure.** — Der Phosphor ist ein für die Existenz jedes lebenden Wesens, sei es Pflanze oder Thier, unbedingt nöthiges Element. In den Ackerböden, den natürlichen und künstlichen Düngemitteln, den Pflanzenaschen und den animalischen Substanzen ist der Phosphor mit Sauerstoff und Basen zu phosphorsauren Salzen verbunden. Es giebt vielleicht keine chemische Ver-

bindung, dessen Bestimmung in agriculturchemischen Laboratorien häufiger ausgeführt wird, als die der Phosphorsäure, die aber auch mehr Umsicht erfordert, als zur genauen Bestimmung der Phosphorsäure nöthig ist.

53. — **Verbindungsform der Phosphorsäure in landwirthschaftlich wichtigen Stoffen.** — Man trifft die Phosphorsäure in dem Ackerboden, den Düngemitteln, den Pflanzenaschen u. s. w. hauptsächlich in folgenden Verbindungsformen an:

1. Dreibasisch phosphorsaurer Kalk (PO_5 3 CaO).
2. Zweibasisch phosphorsaurer Kalk, zurückgegangene Phosphorsäure (PO_5 2 CaO, HO).
3. Saurer phosphorsaurer Kalk, Superphosphat (PO_5 CaO, 2 HO).
4. Phosphorsaures Eisenoxyd (PO_5 Fe_2 O_3).
5. Phosphorsaure Thonerde (PO_5 Al_2 O_3).
6. Phosphorsaures Kali oder phosphorsaures Natron.

Wenn die Phosphorsäure bei Abwesenheit von Thonerde und Eisenoxyd nur mit Kalk, Magnesia, Kali oder Natron verbunden ist, so kann dieselbe mit Hülfe mehrerer einfacher Methoden bestimmt werden. Ist sie dagegen an Eisen oder Thonerde gebunden, oder befinden sich diese Körper in der zu untersuchenden Substanz, so genügen diese einfachen Methoden nicht und es giebt Fälle, in denen die genaue Trennung der Phosphorsäure von genannten Basen wirkliche Schwierigkeiten darbietet. Will man in diesen Fällen mit der höchstmöglichsten Genauigkeit verfahren, so wendet man die von Schlösing angegebene Methode an, in anderen Fällen begnügt man sich mit der auf Anwendung des molybdänsauren Ammoniaks beruhenden Methode.

Wir haben bei der Bestimmung der Phosphorsäure drei Hauptfälle zu unterscheiden:

a) Phosphorsäure mit Eisen und Thonerde verbunden;
b) Phosphorsäure mit Eisen allein;
c) die zu untersuchende Substanz ist frei von Eisen und Thonerde.

Wir werden hier die in diesen drei Fällen anzuwendenden allgemeinen Methoden besprechen und in den Kapiteln: Ackerböden, Düngemittel u. s. w. das in jedem einzelnen Falle einzuschlagende Verfahren angeben.

A. Genaue Bestimmung der Phosphorsäure.

54. — **Methode von Schlösing.** — Um zu beweisen, welchen Nutzen die zum Theil noch unveröffentlichte Methode von Schlösing den Analytikern bringen kann, wählen wir als Beispiel die Beschreibung der Analyse des Gusseisens, eine höchst complicirte Substanz, welche neben grossen Mengen von Eisen sehr wenig Phosphor, Schwefel, Kohlenstoff, Silicium u. s. w. enthält. Diese für die Analyse des Gusseisens angegebene Methode kann man sehr leicht auf den Ackerboden anwenden, wie wir bei Gelegenheit seiner Untersuchung angeben werden. Besprechen wir zunächst das Princip der Methode.

55. — **Princip der Methode.** — Wenn man in einem Schmelztiegel ein aus einem Eisensalze, aus Kalk, Thon u. s. w. in einem passenden Verhältnisse hergestelltes Gemisch zum Schmelzen bringt, wie dies im Kleinen beim metallurgischen Probiren des Eisens, im Grossen in Hohöfen ausgeführt wird, so kann man das Eisenoxyd vollständig reduciren. Der Phosphor geht hierbei gewöhnlich zum Theil in die Schlacke, zum Theil in das Metall. Wir werden aber gleich sehen, dass man die Schmelzung so zu leiten vermag, dass dasselbe die Gesammtmenge des Phosphors aufnehmen kann.

Die Phosphate der alkalischen Erden, welche durch Kohle allein nicht reducirt werden können, zersetzen sich im Beisein von Eisen, sobald sich ihre Basen in Silicate überführen lassen. Es bildet sich Phosphoreisen und es ist klar, dass das Eisen allen Phosphor aufnehmen wird, sobald sich das Eisen von den Phosphaten erst nach ihrer vollständigen Zersetzung trennt. Setzt man demnach zu einem zur Schmelzung bestimmten Gemisch basisches Eisensilicat, so bildet sich zunächst $2\ FeO.\ 3\ SiO_3$, das nach und nach Eisen abgiebt, welches den freiwerdenden Phosphor aufnimmt, ferner bildet sich ein gewisser Theil Eisenphosphat, welches aber von der Kohle und dem Kohlenoxyd direct reducirt wird.

Besprechen wir zunächst die Bereitung des Eisensilicates. Man nimmt:

70 Gr. weissen, feinen, mit kochender Salzsäure gewaschenen Sand;
120 Gr. durch Glühen von wiederholt umkrystallisirten Eisenvitriol erhaltenes Eisenoxyd;

40 Gr. von möglichst reinem Eisen herrührende Feile, welche beim Glühen Eisenoxydul, bei Ueberschuss von Sauerstoff dagegen Eisenoxyd liefert.

Man erhitzt dieses Gemisch in einem Schmelztiegel, indem man die Temperatur sehr schnell steigert, damit das Kohlenoxydgas nicht das Eisenoxyd reducirt, ehe dasselbe sich mit dem Sande, beziehentlich der Kieselsäure des Tiegels verbindet. Man steigert die Hitze so schnell wie möglich bis zur Weissgluth und so lange, bis der Tiegel Funken sprüht, was uns anzeigt, dass das geschmolzene Silicat zu Eisen und saurem Silicat reducirt wird. Man lässt erkalten und findet eine blasige grüne Schmelze, eine Metallkugel und fein vertheilte Metallkörnchen. Während man die Masse zerschlägt und pulvert, entfernt man den Metallkönig und die Eisentheilchen mit Hülfe eines Magnetes. Dieser Ueberschuss an Eisen hat den Zweck, die in dem Gemisch etwa vorhandenen Spuren von Phosphor zu entfernen. Die Schmelze enthält ungefähr 40 % Kieselsäure. —

56. — **Menge des anzuwendenden Eisensilicates.** — Synthetische Versuche über die Bildung der Silicate haben gezeigt, dass das Eisenoxyd aus seinen Silicaten freigemacht wird, sobald das angewendete Natron ungefähr 3 Aequivalente Kieselsäure aufgenommen hat

Kali	„	2.5	„	„
Kalk	„	2.0	„	„
Thonerde und Magnesia	„	1.5	„	„

Es ist demnach leicht, die nöthige Menge Eisensilicat zu berechnen, wenn die Zusammensetzung der zu schmelzenden Substanz bekannt ist; überschreitet man diese Menge, so findet man den Ueberschuss in der Schlacke wieder.

Hätten wir z. B. mit einem Gemische von Thon und Kalk zu thun, welches 1 Aequivalent Thonerde, drei Aequivalente Kieselsäure und 2 Aequivalente kohlensauren Kalk enthält, so erfordert:

1 Thonerde = 1.5 Kieselsäure,
2 Kalk = 4.0 „
5.5

Das Gemisch enthält aber schon 3 Aequivalente Kieselsäure, das Eisensilicat muss demnach noch 2.5 Kieselsäure liefern, um alle Basen zu sättigen; jede dieses Verhältniss übersteigende Menge wird man in der Schlacke als unzersetztes 2 FeO. 3 SiO_2 wieder finden. Ein Ueberschuss ist übrigens nicht schädlich und in allen Fällen, wo man die Zusammensetzung der zu schmelzenden Sub-

stanz nicht kennt, geht man von einem Maximum aus, was natürlich einen Ueberschuss des anzuwendenden Eisensilicates bedingt.

Die vollkommene Schmelzung der Schlacke und eine grüne Farbe seines Pulvers beweisen das Gelingen der Operation.

Oft ist es nöthig, etwas kohlensauren Kalk zuzusetzen, um die Schmelzung zu ermöglichen.

57. — **Schmelzung der Substanz im Beisein von Eisensilicat.** — Man bringt das Gemisch der Substanz und des Silicates auf den Boden eines Schmelztiegels und bedeckt denselben mit einem Deckel aus Kohle, verkittet denselben mit Lehm, lässt eine kleine Oeffnung, um das Entweichen der Gase zu ermöglichen und stellt den Tiegel in den Ofen.

Man erhitzt zu Anfang sehr schwach und steigert nach einigen Minuten bis zur Weissgluth, welche man 20 Minuten andauern lässt. Dann lässt man das Feuer ausgehen und entfernt den Tiegel. Weil die Schlacke dem Tiegel nicht anhaftet, so kann man dieselbe leicht mit der Metallkugel entfernen; sollte die Masse kleine Metallkörnchen enthalten, so sucht man dieselben mit Hülfe des Magnetes aus. Man zerschlägt und pulvert die Masse im Stahlmörser, trennt die Stücke Metall und Metallkügelchen von der Schlacke, pulvert die Schlacke fein und isolirt die letzten Reste des Eisens mit Hülfe des Magnetes.[1])

Die Zersetzung durch Chlorgas wird genau so ausgeführt wie bei der Analyse des Gusseisens, nur hat man nicht nöthig, das Metall in ein Schiffchen zu bringen. Fürchtet man, in der Asche etwas Eisen gelassen zu haben, so kann man dieselbe in die Analysenröhre hinter das Metall, zwischen zwei Asbestpfropfen einführen.

58. — **Analyse des Gusseisens.** — Man weiss, dass Chlorgas schon bei geringer Wärme Eisen, Stahl und Gusseisen angreift und das Metall und die begleitenden Metalloïde, mit Ausnahme des Kohlenstoffs, in Chloride überführt. Diese Zersetzung allein kann aber nicht dazu dienen, das Eisen von den Metalloïden zu trennen, da das Eisenchlorid mit dem Phosphorchlorür eine Verbindung bildet, welche weniger flüchtiger ist, als es die beiden Körper für sich allein sind, was eine Trennung des Eisenchlorides durch Anwendung der Wärme allein unmöglich macht.

Wenn man aber die verflüchtigten Chlorüre über auf 300 bis 400°

---

[1]) Die Beschreibung des zu dieser Schmelzung nöthigen Ofens findet man im Kapitel „Silicatanalyse" S. 79.

erhitztes Chlorkalium streichen lässt, so wird das Eisen vollständig zurückgehalten, selbst wenn die Temperatur bis zur dunklen Rothgluth steigt, während das Phosphorchlörür entweicht. Da die bei der Zersetzung sich bildenden Chlorüre der Metalloïde auf das Chlorkalium nicht einwirken, so ist dieses Verfahren vorzüglich zur Trennung des Eisens geeignet. Bei einer zweckentsprechenden Disposition des Apparates ist es demnach leicht möglich, einestheils die Kohle und die Schlacke, anderntheils das Eisen, welches als Kali-eisendoppelsalz zurückgehalten wird, und ferner die flüchtigen Chlorüre der Metalloïde: Schwefel Silicium, Phosphor und Arsen zu trennen.

59. — **Beschreibung des Apparates.** — Der Apparat besteht der Hauptsache nach aus einer ungefähr 7 Mm. weiten Verbrennungsröhre ABA, Fig. 11, vor der Lampe in der Weise ausgezogen, wie es die Abbildung deutlich macht, und welche in einen Verbrennungsofen gelegt wird. Das vollkommen reine und trockene Chlorkalium wird in ungefähr stecknadelkopfgrosse Stücke zerschlagen und zwischen zwei Asbestpfropfen gehalten. Man verwendet ungefähr 10 Gr. Salz auf 1 Gr. zur Analyse angewendetes Metall. In das Röhrenstück D bringt man einige Cc. destillirtes Wasser, in welchem sich die Chlorüre der Metalloïde auflösen und sich beziehentlich in Kieselsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Arseniksäure umsetzen.

Das Chlor wird in einem aus zwei communicirenden Flaschen bestehenden Apparate entwickelt (Fig. 11), die eine enthält Braunstein und wird in einem Wasserbade auf 35 bis 40^0 erwärmt, die andere enthält concentrirte Salzsäure.

Das entwickelte Gas entweicht durch eine weite, mit einem Glashahn versehene, behufs des Zurückfliessens des condensirten Wassers etwas nach oben gebogene Röhre, tritt dann in eine kleine Waschflasche, welche gestattet den Gasstrom zu beobachten und passirt endlich die mit Chlorcalcium gefüllte Trockenflasche C. Das Gas muss rein sein, man muss demnach damit beginnen, den Entwickelungsapparat luftfrei zu machen; zu diesem Zwecke füllt man das mit Braunstein gefüllte Gefäss mit Salzsäure bis zur Höhe des Entwickelungsrohres und erwärmt im Wasserbade. Sobald das sich entwickelnde Gas die Salzsäure in das Gefäss B zurückgedrängt hat, öffnet man den Hahn und lässt das Chlor so lange durch die Waschflasche und das Trockengefäss streichen, bis eine kleine, unter einer Glocke aufgefangene Probe vollständig von Kalilauge absorbirt wird.

Während man den Chlorentwickelungsapparat in Gang bringt, führt man das, die gewogene Substanz enthaltende Porcellanschiffchen in die Verbrennungsröhre und bringt hinter dasselbe einen dichten Asbestpfropfen, um jedes Zurücktreten der Verbrennungsprodukte zu vermeiden. Jetzt beginnt man zu erhitzen und lässt einen Strom trockne Luft durch die Röhre streichen, damit alles Wasser entfernt werde, welches natürlich die Chlorüre der Metalloïde zersetzen, dieselben oxydiren und die Condensation der Oxydationsprodukte in der Röhre oder in dem Chlorkalium bewirken würde. Gleichzeitig verjagt man mit Hülfe eines Bunsen'schen Brenners die letzten Spuren Feuchtigkeit, welche sich an dem ausgezogenen Theile der Röhre hinter dem Asbestpfropfen etwa noch ansetzen.

60. — Gang der Analyse. — Sobald der Chlorentwickelungsapparat bereit und die Röhre vollkommen trocken ist, löscht man die unter dem Schiffchen angezündeten Brenner aus, bringt in den Theil D der Verbrennungsröhre einige Cc. Wasser und verbindet das Ende der Röhre mit der befeuchtete Bimsteinstücke enthaltenen Condensationsröhre G und der Waschflasche H, welche die Gase mit Hülfe einer Glasröhre bei O in den Schornstein führt. Andererseits setzt man das Verbrennungsrohr mit dem Chlorentwickelungsapparat in Verbindung und vertreibt alle Luft aus der Röhre. Ist die kleine Waschflasche grünlich gefärbt, so beginnt man den Theil der Röhre, wo sich das Schiffchen befindet, mässig zu erhitzen. Die Zersetzung beginnt jetzt ganz allmälig, bald sieht man über dem Schiffchen eine grosse Menge kleiner, glänzender Krystalle von Eisenchlorid schweben, welche sich, sobald die Röhre heiss wird, in einen orangerothen Dampf auflösen, dessen völliges Verschwinden die Beendigung der Operation anzeigt.

Während der ganzen Dauer der Analyse bemerkt man, wie eine dunkelrothe Flüssigkeit das Chlorkalium durchtränkt; die Begrenzungslinie zwischen dem weissgebliebenen Chlorkalium und dem rothen Doppelchlorür ist nett und deutlich und beweist, dass das Eisen vollkommen zurückgehalten wird.

Wenn das zersetzte Metall nennenswerthe Mengen von Phosphor enthält, so sieht man weisse Krystallkrusten von Phosphorchlorid sich an dem ausgezogenen Theile der Röhre ansetzen. Man vertreibt dieselben mit Hülfe der Flamme eines Brenners. Ebenso verfährt man mit den gelben Tröpfchen von Chlorschwefel und den sehr beweglichen Tropfen von Siliciumchlorid; sie müssen sämmt-

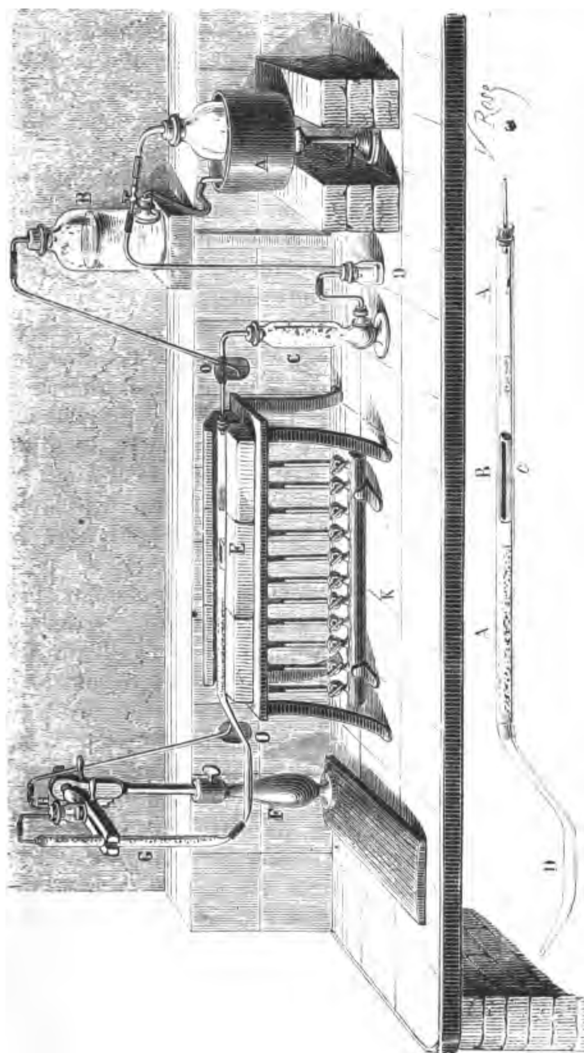


Fig. 11
Schlösing's Apparat zur Bestimmung der Phosphorsäure.

lich in das in D befindliche Wasser getrieben werden, um sie zu Säure zu oxydiren.

Nach beendigter Zersetzung ist es nöthig, die Chlorkaliumschicht etwas stärker zu erhitzen, da sich möglicherweise in derselben kleine Tröpfchen des Doppelchlorids von Eisen und Phosphor befinden können, welche nicht auf das Chlorkalium gewirkt haben. Man muss dieselben demnach verdampfen und in den noch frischen Theil der Chlorkaliumschicht treiben, um sie zu zersetzen. Man sieht auch in der That beim stärkeren Erhitzen des Chlorkaliums auf's Neue eine geringe Menge von Phosphorchlorid auftreten, welche man ebenfalls in's Wasser treibt. Entwickelt sich nach stärkerem Erhitzen kein Phosphorchlorid mehr, so kann man sicher sein, dass die Zersetzung vollständig beendet ist.

Man muss den Chlorstrom während der ganzen Dauer der Analyse so regeln, dass sich immer ein gewisser Gasüberdruck in dem Apparate befindet, um das Eintreten der Luft zu vermeiden. Es genügt, durch die Waschflasche H pro Minute eine Blase treten zu lassen; ein zu starker Strom kann insofern schädlich werden, als dann die Phosphor- und Siliciumchloriddämpfe über das Wasser hinwegstreichen, in Säure verwandelt und mit dem Chlorgas durch die Röhre G bis in die Waschflasche getrieben werden können.

Am Anfange des Theiles D der Verbrennungsröhre bemerkt man oft die Bildung eines sehr schwachen, ringförmigen, rothbraunen Anfluges, welcher wahrscheinlich aus Vanadiumchlorid besteht; seine Menge ist so gering, dass man dieselbe nicht berücksichtigen kann.

Während der Analyse erhitzt sich das Metall bis zur Rothgluth, was nur in dem Falle nachtheilig ist, sobald dasselbe etwas Oxyd enthält. Das Oxyd kann dann nämlich einen Theil des Kohlenstoffs oxydiren und die Bestimmung des letzteren unrichtig machen. Man muss deshalb bei möglichst niedriger Temperatur arbeiten, selbst auf die Gefahr hin, die Dauer der Analyse zu verlängern.

Nach beendigter Zersetzung lässt man im Chlorstrome erkalten, schneidet mit der Feile den Theil D der Röhre ab, giesst seinen Inhalt in ein Porcellanschälchen und wäscht, ohne D von G zu trennen, einige Male mit geringen Mengen Wasser nach; die Gesammtmenge der Flüssigkeit übersteigt selten 25 Cc. Es bleibt oft etwas Kieselsäure an den Wandungen hängen, die man mit Hülfe einer durch Oxydation von Natrium in Wasser erhaltenen reinen Natronlauge loslöst.

Ehe wir zu den einzelnen Bestimmungen übergehen, empfiehlt es sich, noch Folgendes zu berücksichtigen. Das Chlorkalium muss frei von kieselsauren und schwefelsauren Salzen sein, da dieselben auf die flüchtigen Chlorüre einwirken und eine Bildung von Phosphorsäure und Kieselsäure bedingen würden. Man bereitet das reine Chlorkalium, indem man das Chlorkalium des Handels auflöst, die Sulfate durch Chlorbaryum genau ausfällt, filtrirt, das salzsaure Filtrat abdampft und nach dem Abkühlen krystallisiren lässt. Da das Chlorkalium wie ein Schwamm wirken muss, der das flüssige Kaliumeisenchlorür aufsaugt, weil es sonst die Röhre verstopfen würde, so muss man das geglühte Chlorkalium gröblich pulvern und das Feine mit Hülfe eines Siebes (1 Mm. Oeffnung) trennen.

61. — Bestimmung der Metalloïde mit Ausnahme des Kohlenstoffs. — Die in D aufgesammelte Flüssigkeit enthält: Chlor, Phosphorsäure, Arseniksäure, Schwefelsäure, Kieselsäure und das zur vollständigen Gewinnung der Kieselsäure zugefügte Natron, ferner Salzsäure, welche von der durch das Wasser bedingten Zersetzung der Chlorüre herrührt.

Man verjagt durch gelindes Erhitzen des Schälchens das in der Flüssigkeit gelöste Chlor, indem man das verdampfte Wasser durch Salpetersäure ersetzt und sich schliesslich von dem vollständigen Austreiben des Chlors und der Salzsäure überzeugt, indem man die entweichenden Dämpfe auf einer Glasplatte condensiren lässt und prüft, ob die sich bildenden Tröpfchen eine Trübung des salpetersauren Silbers hervorrufen.

Hierauf versetzt man die in der Schale befindliche Flüssigkeit mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Silber, verdampft zur Trockne und schmilzt den Rückstand bei einer Temperatur gerade hoch genug, dass derselbe an den Rändern der Schale vollständig flüssig ist. Die Phosphorsäure und Arseniksäure, oder deren Alkalisalze, bilden unter diesen Umständen dreibasisches Silbersalz; die Anwesenheit von Natron verhindert diese Reaction nicht, die von Baryt, Kalk u. s. w. dagegen würde störend wirken. Sobald sich an der Oberfläche der Schmelze keine Gase mehr zeigen, kann man die Operation als beendet ansehen.

Hat man Sorge getragen, die Temperatur in der angegebenen Weise zu mässigen, so hat sich die Kieselsäure nicht mit dem Silber verbunden, wie sie dies beim Schmelzen mit salpetersaurem Natron und salpetersaurem Kali thut. Hat man demnach mit

Vorsicht gearbeitet, so bleibt die Kieselsäure im freien Zustande zurück.

Nach dem Erkalten löst man den Inhalt der Schale in Wasser auf; die Lösung enthält salpetersaures Natron, salpetersaures Silber und schwefelsaures Silber, der Rückstand besteht aus Kieselsäure, phosphorsaurem und arseniksaurem Silber.

62. — **Bestimmung des Schwefels.** — In dem Filtrate fällt man das Silber mit Hülfe eines Chlorürs, dann die Schwefelsäure als schwefelsauren Baryt, dessen Gewicht uns die Menge des Schwefels zu berechnen gestattet. Es ist unbedingt nöthig, wenn man eine genaue Bestimmung ausführen will, vorher das Silber zu entfernen, da der schwefelsaure Baryt leicht schwefelsaures Silber zurückhält.

63. — **Bestimmung des Phosphors und Arseniks.** — Man trennt die Kieselsäure von dem phosphorsauren und arseniksauren Silber mit Hülfe von Salpetersäure, und erfährt durch Wägen der Kieselsäure durch Differenz das Gewicht der beiden Salze. Man darf die Trocknung bei keiner höheren Temperatur vornehmen, als die, bei der man vorher das Gemisch des arseniksauren, des phosphorsauren Silbers und der Kieselsäure getrocknet hat. Die Kieselsäure scheidet sich bei dem vorsichtigen Schmelzen des salpetersauren Silbers nämlich als Hydrat ab und man darf derselben demnach vor der Wägung nur das anhaftende, aber nicht das Hydratwasser entziehen.

Um die Arseniksäure und Phosphorsäure zu trennen, fällt man das Silber mit Salzsäure aus (das Gewicht des Chlorsilbers kann als Controle der Analyse dienen), sättigt das Filtrat mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff und säuert dann in der Wärme wieder mit Salzsäure an, wodurch das Arsenik als Schwefelarsenik, mit Schwefel gemischt, ausfällt. Die auf ein kleines Volum reducirte Flüssigkeit liefert durch Filtration einestheils das Schwefelarsenik, anderntheils die Phosphorsäure, welche man, wie oben angegeben, in phosphorsaures Silber überführen und wägen kann.

Das Schwefelarsenik trennt man vom Filter, bringt dasselbe in ein kleines Becherglas, löst die auf dem Filter zurückbleibenden Spuren in einigen Tropfen Ammoniak auf und erwärmt mit Salpetersäure. Das Sulphür wird oxydirt und giebt Arseniksäure. Nachdem man concentrirt und den Schwefel durch Filtriren getrennt hat, kann man die Arseniksäure auf's Neue in dreibasisches Silberarseniat überführen.

64. — **Bestimmung des Siliciums.** — Bei der Trennung des

Phosphors und des Arseniks ist die Kieselsäure (§ 63) zurückgeblieben. Nachdem man dieselbe vollständig ausgewaschen hat, glüht man das Filter mit der Kieselsäure und wägt den Rückstand unter Berücksichtigung der nöthigen Vorsichtsmassregeln, damit dieselbe keine Spur Feuchtigkeit absorbire.

Die Menge der Kieselsäure gestattet uns, die des in dem Gusseisen enthaltenen Siliciums zu berechnen.

65. — **Bestimmung des Kohlenstoffs.** — Der in dem Schiffchen verbleibende Rückstand besteht aus Kohle und Schlacke und einer geringen Menge von Eisenchlorid und Manganchlorür, welche sich in den Poren der Kohle condensirt haben. Man kann die Menge des Kohlenstoffs nicht aus dem beim Glühen erhaltenen Gewichtsverlust berechnen, da sich hierbei ein Theil der Chlorüre verflüchtigt, ein anderer oxydirt. Auch kann man nicht daran denken, diese Chlorüre durch Wasser auslaugen zu wollen, obgleich sich dieselben in salzsaurem Wasser lösen, da die Kohle selbst beim Trocknen bei 160° Salzsäure zurückhält.

Nachdem man das Schiffchen in der Röhre des Apparates, Fig. 11, im Chlorstrom hat erkalten lassen, bringt man dasselbe auf ein Sandbad, um das Chlor vollständig zu vertreiben, und dann in eine ungefähr 45 Cm. lange böhmische Verbrennungsröhre, welche eine 15 Cm. lange Schicht calcinirte Kupferdrehspähne enthält und mit einem Chlorcalciumrohr und einer mit Kalilauge gefüllten Kugelröhre verbunden ist.

Nachdem man die Kupferschicht bis zur Rothgluth erhitzt hat, lässt man trockne, kohlensäurefreie Luft über das zur dunklen Rothgluth erhitzte Schiffchen streichen und verbrennt so den in Verbindung mit dem Eisen befindlichen Kohlenstoff, ohne den als Graphit vorhandenen zu oxydiren. Ist diese Verbrennung beendet, so wägt man die Kaliröhre. Nachdem man dieselbe wieder mit dem Chlorcalciumrohre verbunden, erhitzt man das Schiffchen zur hellen Rothgluth und verbrennt den Graphit, indem man einen Strom Sauerstoff, den man in einer kleinen mit chlorsaurem Kali gefüllten Retorte entwickelt, durch den Apparat streichen lässt und die Gewichtszunahme des Kaliapparates feststellt.

66. — **Darstellung von Schmelztiegeln aus Kohle.** — Die Bereitung der mit Kohle ausgefütterten Schmelztiegel kann in der einfachsten Weise folgendermassen ausgeführt werden: man streicht das Innere eines Schmelztiegels in der Dicke von 2 bis 4 Millim. mit einem aus Zuckerwasser und feingeriebener Retortenkohle bestehenden Teige aus, glättet die Wandungen mit Hülfe eines

Glasgegenstandes und lässt bei einer mässigen Wärme trocknen. Diese Kohlenschicht, die man in einigen Minuten bereiten kann, gewinnt im Feuer eine solche Consistenz, dass sie fest und intact bleibt, selbst wenn die Masse des Schmelztiegels erweicht.

Man muss die so ausgefütterten Schmelztiegel bei geringer Hitze trocknen und, wenn man in denselben pulverförmige Substanzen schmelzen will, die Temperatur sehr langsam steigern, damit die sich durch Zersetzung des Zuckers entwickelnden Gase keinen Verlust der aufzuschliessenden Substanz bewirken.

Dieser aus Kohle und Zuckerwasser gebildete Teig kann zur Darstellung der verschiedensten Gegenstände dienen. Will man z. B. einen Kohlentiegel darstellen, so streicht man das Innere eines glasirten Porcellantiegels mit dem Teige aus, trocknet und glüht den geschlossenen Tiegel, worauf man den Kohlentiegel leicht aus seiner Form nehmen kann. Hat derselbe mehrfach gedient und beginnt sich abzunutzen, so genügt es, denselben in eine concentrirte Zuckerlösung einzutauchen und zu trocknen, um denselben wieder in Stand zu setzen.

Wünscht man eine Röhre aus Kohle zu fabriciren, so wickelt man Filtrirpapier um eine Glasröhre, zieht dieselbe heraus, schliesst das untere Ende der Papierröhre und giesst einen ziemlich flüssigen Teig von Kohle und Zuckerwasser in dieselbe. Das Wasser wird absorbirt und auf dem Papiere schlägt sich eine cylindrische Kohlenschicht nieder, man giesst den Ueberschuss des Teiges heraus, trocknet und glüht bei Luftabschluss. Nach dem Glühen lässt sich die Kohle des Papiers leicht von der Röhre loslösen. Sägt man diese Röhre ihrer Längsrichtung nach auseinander, so erhält man Kohlenschiffchen.

Will man Tiegeldeckel aus Kohle darstellen, so verfährt man in ähnlicher Weise.

B. Bestimmung der Phosphorsäure mittelst Molybdänlösung.

67. — **Phosphorsäurebestimmung mittelst Molybdänlösung.** — Wenn man bei der Ausführung der Phosphorsäurebestimmung die durch die Schlösing'sche Methode erreichte höchste Genauigkeit nicht erzielen will, so kann man mit grosser Zuversicht, die auf die Anwendung des molybdänsauren Ammoniaks gegründete Sonnenschein'sche, von verschiedenen Chemikern etwas modificirte Methode

anwenden, muss aber zur Erzielung genauer Resultate streng die vorgeschriebenen Bedingungen einhalten.

Dieses Verfahren ist das einzige, welches ich zur verhältnissmässig schnellen Bestimmung der Phosphorsäure in Ackerböden, in eisen- und thonerdehaltigen Düngemitteln und im Allgemeinen zur Bestimmung der Phosphorsäure in Substanzen von völlig unbekannter Zusammensetzung, ferner in phosphorsäurearmen Körpern empfehlen kann.

68. — Gang der Analyse; Vorsichtsmassregeln. — Man löst die zu analysirende Substanz in Salpetersäure auf und bringt zu der Lösung molybdänsaures Ammoniak, indem man genau die von Märcker, Abesser und Jani angegebenen Vorsichtsmassregeln befolgt, die ich häufig als bewährt zu bestätigen Gelegenheit gehabt habe:

1. Die mit Molybdänlösung zu fällende Flüssigkeit soll 0.1 bis 0.2 Gr. Phosphorsäure, nie mehr als 0.2, enthalten und zwar soll die Lösung so concentrirt sein, dass sich diese Menge in 50 bis 100 Cc. befindet.

2. Man bereitet das Reagens, indem man 150 Gr. molybdänsaures Ammoniak in einem Liter Wasser auflöst und in diese Lösung 1 Liter reine, concentrirte Salpetersäure schüttet (nicht umgekehrt).[1])

3. Zu der Phosphorsäurelösung muss man so viel Molybdänlösung setzen, dass auf 1 Theil Phosphorsäure 50 Theile Molybdänsäure kommen. Da unser Reagens ungefähr 83 % Molybdänsäure enthält, so muss man auf 0.1 Gr. Phosphorsäure ungefähr 100 Cc. (Maximum) desselben anwenden.

4. Ein zu grosser Ueberschuss des Reagens schadet zwar der Genauigkeit der Bestimmung nicht, da sich aber in diesem Falle leicht Molybdänsäure niederschlägt, welche sich schwer in Ammoniak löst, so ist es rathsam, einen Ueberschuss zu vermeiden.

5. Zur vollständigen Ausfüllung der Phosphorsäure genügt eine Digestion von 4 bis 6 Stunden bei einer Temperatur von 50^0 C.

6. Der entstandene gelbe Niederschlag wird nach dem Erkalten filtrirt und mit einer Lösung von 1 Theil des Molybdänreagens auf 3 Theile Wasser gewaschen.

7. Das phospho-molybdänsaure Ammoniak wird auf dem Filter mit verdünntem und heissem Ammoniak (1 Theil Ammoniak und

[1]) Man kann dieses Reagens auch in der Weise darstellen, dass man 100 Gr. Molybdänsäure in 400 Gr. Ammoniak von 0.96 sp. G. auflöst und in die Lösung nach dem Erkalten 1500 Gr. Salpetersäure von 1.20 sp. G. giesst.

3 Theile Wasser) gelöst. Die Auflösung geht in der Wärme schneller von Statten, als in der Kälte; da man ferner den Ammoniaküberschuss nach dem Auflösen mit Salzsäure sättigen muss und sich so eine grosse Menge von Salmiak bilden würde, so muss man das Phosphomolybdat in einer möglichst kleinen Ammoniakmenge aufzulösen suchen.

8. Der grösste Theil des zum Auflösen angewendeten Ammoniaks wird mit Salzsäure gesättigt und zwar bis zu dem Augenblicke, wo der anfänglich gebildete Niederschlag sich nur langsam und nicht augenblicklich wieder auflöst.

9. Man lässt dann die Flüssigkeit erkalten, ehe man die Magnesiamixtur zusetzt, da sich in der Wärme leicht basische Magnesiasalze bilden, welche den erhaltenen Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniakmagnesia vermehren (Brunner).

10. In der schwach ammoniakalischen Lösung fällt man die Phosphorsäure mit folgender Magnesiamixtur:

100 Gr. krystallisirtes Chlormagnesium,
140 Gr. Salmiak,
700 Gr. reines, concentrirtes Ammoniak,
1300 Gr. Wasser.

11. Um 0.1 Gr. Phosphorsäure auszufällen, genügen 10 Cc. dieser Lösung; diese enthalten ungefähr die doppelte Menge der zur vollständigen Ausfällung der Phosphorsäure nöthigen Magnesia.

12. Nach dem Ausfällen mit Magnesiamixtur setzt man ungefähr $^1/_3$ des Volums der Flüssigkeit Ammoniak zu, das Gesammtvolum soll jedoch 100 bis 110 Cc. nicht übersteigen.

13. Nach 3 bis 4 Stunden ist die phosphorsaure Ammoniakmagnesia vollständig ausgefällt und kann filtrirt werden.

14. Der Niederschlag wird auf dem Filter mit verdünntem Ammoniak (1:3) so lange ausgewaschen, bis das Filtrat die Chlorreaction nicht mehr zeigt. Man muss das Waschen des Niederschlages nicht unnöthigerweise verlängern, da die phosphorsaure Ammoniakmagnesia nicht absolut unlöslich in verdünntem Ammoniak ist (die von Fresenius vorgeschlagene, die Löslichkeit des Niederschlages berücksichtigende Correction ist unnöthig).

15. Nach dem Trocknen des Filters wird der Niederschlag von demselben losgelöst und das Filter für sich verbrannt. Dann glüht man im Bunsen'schen Brenner und schliesslich im Gebläse. Diese letzte Calcination darf nicht unterlassen werden, da sie die kleinen Spuren Molybdänsäure verjagt, welche mit der phosphorsauren

Ammoniakmagnesia niedergerissen werden und welche sich erst bei hoher Temperatur verflüchtigen.

Die Anwendung dieser Methode zur Analyse der Düngemittel und Ackerböden werden wir in den betreffenden Kapiteln besprechen.

C. Bestimmung der Phosphorsäure im Beisein von Eisen allein.

69. — **Anwendung einer titrirten Lösung von salpetersaurem Eisen.** — (Unveröffentlichte Methode von Schlösing.) Hat man sich von der Abwesenheit der Thonerde überzeugt, so löst man ein bekanntes Gewicht der zu untersuchenden Substanz in Salpetersäure auf und fällt einen gemessenen Theil der Lösung mit Ammoniak bis zur Entstehung eines nicht wieder verschwindenden Niederschlages. Durch Zusatz von Essigsäure löst man den mitausgefällten phosphorsauren Kalk wieder auf, erhitzt die Flüssigkeit in einem Becherglase auf dem Sandbade, filtrirt, wäscht aus, trocknet den Niederschlag, calcinirt und wägt das phosphorsaure Eisenoxyd. In das Filtrat giesst man tropfenweise eine titrirte Lösung von salpetersaurem Eisenoxyd (es genügt, um den Titre derselben festzustellen, ein bekanntes Volum zur Trockne abzudampfen und zu wägen), bis der Niederschlag eine ockergelbe Farbe angenommen hat. Man erwärmt auf dem Sandbade, damit sich der Niederschlag vereinige, filtrirt, wäscht aus, glüht und wägt. Der gewogene Niederschlag besteht aus phosphorsaurem Eisenoxyd, dessen Eisenoxydmenge man aus der angewendeten Menge Cc. Eisenlösung berechnet, von dem Gewicht des Niederschlages abzieht und so die Menge der Phosphorsäure erfährt.

D. Bestimmung der Phosphorsäure mittelst Uranlösung.

70. — **Princip der Methode.** — Versetzt man eine freie Essigsäure enthaltene Lösung von Phosphorsäure mit essigsaurem Uranoxyd, so fällt phosphorsaures Uranoxyd aus; enthält die Flüssigkeit viel Ammoniaksalze, so besteht der Niederschlag aus phosphorsaurem Uranoxydammon. In dem einen wie dem anderen Falle entspricht einer gegebenen Menge Phosphorsäure ein entsprechendes

Gewicht von Uranoxyd, so dass eine titrirte Uranlösung für beide Fälle angewendet werden kann.

Ferrocyankalium ist ohne Wirkung auf phosphorsaures Uranoxyd oder phosphorsaures Uranoxydammon, sobald aber Spuren essigsaures Uranoxyd vorhanden sind, so bildet sich unlösliches, dunkelbraun gefärbtes Ferrocyanuran. Man bedient sich dieser Reaction, welche gestattet, Spuren von essigsaurem Uranoxyd in essigsaurer Lösung aufzufinden, um das Ende der Titrirung zu constatiren.

Diese 1853 von Leconte entdeckte und von ihm zur Bestimmung der Phosphorsäure im Harn angewendete Reaction, wurde zuerst von Pincus zur Analyse der phosphorsäurehaltigen Düngemittel angewendet.

Wir geben hier zunächst die Zusammensetzung der zur Analyse nöthigen Lösungen an:

Essigsaures Natron:

100 Gr. krystallisirtes essigsaures Natron —
100 Gr. krystallisirte Essigsäure —
Destillirtes Wasser bis zur Marke des Literkolbens.

71. — **Bereitung und Titrirung der Uranlösung.** — Löst man 500 Gr. krystallisirtes salpetersaures oder essigsaures Uranoxyd in 14 Litern Wasser auf, so erhält man eine Lösung, von der 1 Cc. ungefähr 5 Milligr. Phosphorsäure entspricht. Es empfiehlt sich, einen Ueberschuss von 25 bis 30 Gr. Uransalz anzuwenden, da sich beim Auflösen in Wasser fast immer geringe Mengen von unlöslichen, basischen Salzen absetzen. Da das salpetersaure Uranoxyd fast immer freie Salpetersäure enthält, so setzt man auf 500 Gr. Uransalz 50 Gr. essigsaures Natron zu.

Wendet man statt des salpetersauren Uranoxydes das essigsaure Salz an, so ist es rathsam, auf 500 Gr. Salz 50 bis 100 Gr. concentrirte Essigsäure zuzusetzen, da die Gegenwart freier Säure die Conservirung der Lösung sichert. Man muss die Lösung während einiger Tage stehen lassen, bevor man den Titre bestimmt, da sich die Abscheidung basischer Salze gewöhnlich nicht sofort vollzieht.

Es ist vorzuziehen, die Uranlösung nicht auf eine Lösung von phosphorsaurem Natron zu stellen, sondern zum Titriren eine Lösung von saurem, phosphorsaurem Kalke anzuwenden, deren Gehalt ungefähr dem der zu untersuchenden Superphosphatlösungen entspricht.

Man wägt ungefähr 5.5 Gr. trocknen phosphorsauren Kalk

ab, digerirt ihn mit verdünnter Schwefelsäure (5.6 Gr. PO_5 3 CaO auf 2.85 à 2.90 Gr. SO_3 HO) und verdünnt bis auf einen Liter. Man filtrirt den sich ausscheidenden Gyps und den Rest des nicht aufgeschlossenen dreibasischen Kalkphosphates und bestimmt in 50 Cc. Lösung die Phosphorsäure mittelst molybdänsauren Ammoniaks, unter genauer Berücksichtigung aller vorgeschriebenen Vorsichtsmassregeln.

Hat man reinen phosphorsauren Kalk, so kann man schneller so verfahren, dass man denselben in einem geringen Ueberschuss von Salpetersäure auflöst, die Lösung mit Ammoniak fällt, den Niederschlag glüht und wägt. Es ist selbstverständlich, dass in diesem Falle der zu verwendende phosphorsaure Kalk vollständig getrocknet werden muss.

Zu 50 Cc. der Phosphorsäurelösung (entsprechend der Lösung eines 12.5 % Superphosphates; 20 Gr. im Liter) setzt man 10 Cc. essigsaures Natron und dann Uranlösung, bis die Reaction mit Ferrocyankalium eintritt; zu diesem Zwecke erhitzt man bis zum Kochen und probirt einen Tropfen der Lösung, den man mit Hülfe eines Glasstabes auf einen Porcellanteller fallen lässt, auf welchem sich Ferrocyankalium in Lösung oder noch besser in Pulverform befindet. Die Reaction mit frischer Blutlaugensalzlösung ist ganz empfindlich, mit schon vor längerer Zeit bereiteter dagegen weniger; man muss daher, will man überhaupt Lösung anwenden, dieselbe fortwährend frisch bereiten.

Die Titrirung von 50 Cc. einer Superphosphatlösung wird genau auf die beschriebene Weise ausgeführt. Hat man es mit einem sehr reichen Superphosphat zu thun, so verliert die Endreaction an Nettigkeit. Man vermeidet diesen Uebelstand, indem man 25 statt 50 Cc. Lösung verwendet oder anfänglich die Lösung des Superphosphates verdünnter darstellt.

72. — **Gang der Analyse.** — Wir setzen voraus, dass wir eine wässrige oder salpetersaure Lösung eines Phosphates zu titriren hätten. Die Flüssigkeit kann Eisen enthalten, muss aber thonerdefrei sein, da in dem letzteren Falle die erhaltenen Resultate nicht zuverlässig sind. Enthält die Lösung Salpetersäure, so sättigt man mit Natronlauge bis nahe zur Neutralisation.

Nehmen wir an, wir hätten es mit einer Lösung von 20 Gr. Superphosphat pro 1 Liter Wasser zu thun:[1])

[1]) Die Bereitung dieser Lösung besprechen wir in dem Abschnitt: Superphosphat.

a) Man nimmt 200 Cc. der filtrirten Flüssigkeit und fügt 50 Cc. essigsaures Natron zu (s. § 70), welches, sobald Eisen vorhanden, einen Niederschlag von $PO_5\ Fe_2\ O_3$ erzeugt. Man sammelt ihn auf einem Filter, wäscht 3- bis 4mal mit kochendem Wasser aus (ein unnöthig lange fortgesetztes Waschen bringt leicht einen Theil des Niederschlages in Lösung), trocknet, glüht und wägt das $PO_5\ Fe_2\ O_3$. Von der filtrirten Flüssigkeit misst man 50 Cc. ab, welche 40 Cc. der ursprünglichen Lösung entsprechen, da man 50 Cc. essigsaures Natron zugesetzt hat, lässt die titrirte Uranlösung tropfenweise zufliessen und probirt von Zeit zu Zeit, indem man einen Tropfen der Flüssigkeit auf das auf einem Porcellanteller ausgebreitete Blutlaugensalzpulver fallen lässt, bis nach Zusatz eines einzigen Tropfens Uranlösung die rothbraune Färbung des Ferrocyanurans zum Vorschein kommt.

b) Bewirkt der Zusatz des essigsauren Natrons keinen Niederschlag von $PO_5\ Fe_2\ O_3$, so misst man 50 Cc. der Phosphorsäurelösung ab, setzt 10 Cc. essigsaures Natron zu und verfährt, wie oben beschrieben worden ist.

Das essigsaure Natron und besonders die Essigsäure sind nicht ohne Einfluss auf die Endreaction. Es empfiehlt sich demnach, zur Gehaltsbestimmung der Uranlösung wie zur Ausführung der Analyse immer gleiche Mengen anzuwenden. Noch ist zu bemerken, dass man beim Titriren eines eisenhaltigen Superphosphates auf 40 Cc. Lösung 10 Cc. des essigsauren Natrons anwendet, während dagegen die gleiche Menge auf 50 Cc. einer eisenfreien Lösung kommt. Man müsste demnach eigentlich bei der Titrestellung wie bei der Analyse 12.5 statt 10 Cc. essigsaures Natron verwenden. Diese Differenz von 2.5 Cc. ist aber in den meisten Fällen ohne Einfluss auf die Empfindlichkeit der Endreaction.

Diese genaue und schnell auszuführende Methode der Phosphorsäurebestimmung leistet, sobald sie gut ausgeführt wird, grosse Dienste bei der Analyse der phosphorsäurehaltigen Düngemittel, namentlich der Knochen- und Knochenkohlesuperphosphate und des aufgeschlossenen Peruguanos.

E. Bestimmung der Phosphorsäure bei Abwesenheit von Eisen und Thonerde.

73. — Bestimmung der Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniakmagnesia. — Wenn die zu untersuchende Substanz

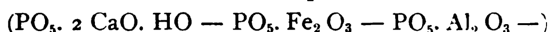
weder Eisen, noch Thonerde enthält, so ist die Bestimmung der Phosphorsäure sehr leicht mit Hülfe der soeben beschriebenen Uranmethode oder gewichtsanalytisch unter Anwendung der Magnesiamixtur auszuführen.

Hier können sich uns zwei Fälle darbieten: die Phosphorsäure ist entweder in wässriger, oder in salpetersaurer Lösung (s. Analyse der Düngemittel).

1. Fall: In Wasser lösliche Phosphate, saurer phosphorsaurer Kalk, phosphorsaures Natron, Kali oder Ammoniak. — Man fällt 50 oder 100 Cc. der Lösung (0.5 bis 1 Gr. Phosphat) in der Wärme mit pulverisirtem oxalsaurem Ammoniak, filtrirt und setzt 20 bis 25 Cc. Magnesiamixtur zu, deren Bereitung wir Seite 66 angegeben haben.

2. Fall: In Salpetersäure gelöste Phosphate. — 50 bis 100 Cc. der Lösung sättigt man genau mit Ammoniak, löst das ausgefällte Kalkphosphat mit Essigsäure wieder auf und verfährt dann wie im ersten Falle.

F. Bestimmung der in citronensaurem Ammoniak löslichen Phosphorsäure.



(PO_5. 2 CaO. HO — PO_5. Fe_2O_3 — PO_5. Al_2O_3 —)

74. — **Princip der Methode.** — Das zweibasische Kalkphosphat und im Allgemeinen die in Salzen mit organischen Säuren (Citronensäure, Weinsteinsäure u. s. w.) löslichen Phosphate werden als leichter assimilirbar für die Pflanzen angesehen, als die in diesen Salzen unlöslichen phosphorsauren Verbindungen. Sie werden meist als dem saurem Kalkphosphat gleichwerthig betrachtet.[1]) Ihre Bestimmung in den verschiedenen, phosphorsäurehaltigen Düngemitteln ist demnach von Wichtigkeit.

Ein englicher Chemiker, Warrington, hat zuerst die Löslichkeit des PO_5. 2 CaO. HO. in citronensaurem Ammoniak dargethan, seine Methode wurde durch einen jungen französischen Chemiker, Brassier, vereinfacht, dessen Verfahren die vorherige Trennung des Kalkes unnöthig macht. Die Verwerthung der Warrington'schen Entdeckung zur genauen und einfachen Analyse der Superphosphate verdanken wir Fresenius, Neubauer und Lücke. Diese Chemiker

[1]) Die Gleichwerthigkeit der in Wasser löslichen Phosphorsäure und der in citronensaurem Ammoniak löslichen, ist zuerst von Petermann durch directe Versuche bewiesen worden (Mémoires de l'Académie de Belgique 1878).

haben ihre Methode der am 2. Juli 1871 zu Coblenz stattgehabten Versammlung von Chemikern und Düngerfabrikanten vorgelegt, wir wenden dieselbe seit September 1871, wo dieselbe veröffentlicht worden ist, mit einigen kleinen Modificationen an hiesiger Versuchsstation an. Die ausführliche Beschreibung derselben mit allen wünschenswerthen Belegen findet sich „Zeitschrift für Chemie von Fresenius t. X. 1871".

Das Princip der Methode ist folgendes: eine neutrale oder schwachammoniakalische Lösung von citronensaurem Ammoniak von 1.09 sp. G. greift das dreibasische Kalkphosphat nicht an, während dieselbe das zweibasische schnell (in einer halben Stunde) auflöst, wenn sie bei 30 bis 40° (unter öfterem Umschütteln) auf dasselbe einwirkt.

Wir werden bei Besprechung der Analyse der Superphosphate ausführlich auf diese Methode eingehen und begnügen uns, hier mit einigen Worten das Verfahren von Fresenius, Neubauer und Lücke anzugeben.

Hat man ein Gemisch von dreibasischem und zweibasischem (zurückgegangenem) Kalkphosphat (wir nehmen an, dass der saure phosphorsaure Kalk durch Auswaschen vollständig entfernt worden ist) und digerirt 2 Gr. dieses Gemisches bei 30 bis 40° unter öfterem Umrühren mit 50 Cc. einer neutralen oder schwachalkalischen Lösung von citronensaurem Ammoniak, so geht dasselbe nach 20 bis 25 Minuten vollständig in Lösung über. Ein zweimal wiederholtes Auswaschen mit einer verdünnten Lösung von citronensaurem Ammoniak entfernt selbst die letzten Spuren des zurückgegangenen Phosphates, ohne den dreibasischen phosphorsauren Kalk anzugreifen. Kennt man einerseits den Gesammtphosphorsäure Gehalt des Gemisches, andererseits die nach dem Behandeln mit citronensaurem Ammoniak zurückbleibende Phosphorsäure, so ergiebt die Differenz den Gehalt des Gemisches an zurückgegangener Phosphorsäure. Hierauf beruht das einfache Princip der Methode von Fresenius, Neubauer und Lücke, welche uns seit 5 Jahren bei zahlreichen Analysen die besten Resultate gegeben hat, unter strenger Berücksichtigung der Vorsichtsmassregeln, welche wir in dem betreffenden Kapitel der Düngeranalyse ausführlich besprechen werden. —

X. Bestimmung des Kali's.

75. — **Verbindungsform des Kali's in den landwirthschaftlich wichtigen Stoffen.** — Das Kali ist neben dem Stickstoff und der Phosphorsäure das Element, dessen Bestimmung man in den Düngemitteln, den Pflanzen und dem Ackerboden am häufigsten auszuführen hat. In den meisten Fällen trifft man das Kali mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Kohlensäure, Chlor, seltener mit Phosphorsäure verbunden an und zwar meist im Gemisch mit anderen Salzen der Alkalien oder alkalischen Erden. —

76. — **Bestimmungsmethode.** — Die in den landwirthschaftlichen Laboratorien zur Bestimmung des Kali's angewendeten Methoden reduciren sich auf zwei Fälle: die eine Methode gründet sich auf die fast vollkommene Unlöslichkeit des Kaliumplatinchlorids in Alkohol, die andere auf die Unlöslichkeit des überchlorsauren Kali's in derselben Flüssigkeit. Die Trennung des Kali's als überchlorsaures Salz (Serullas und Schlösing), welche die directe Bestimmung desselben im Beisein aller der Stoffe gestattet, mit welchen das Kali gewöhnlich in den Düngemitteln, den Ackerböden u. s. w. vorkommt, ohne eine Trennung der Alkalien von den alkalischen Erden zu fordern, wird in Zukunft den landwirthschaftlichen Laboratorien grosse Dienste erweisen.

Diese genaue und schnell auszuführende Methode wird in fast allen Fällen, die ziemlich langwierige und kostspielige Anwendung des Platinchlorids verdrängen. Wir werden zunächst beide Methoden beschreiben und verweisen bezüglich der Anwendung auf die Analyse der Düngemittel.

77. — **Bestimmung des Kali's als Kaliumplatinchlorid.** — Man entfernt zunächst durch aufeinanderfolgende Ausfällung mit Chlorbaryum, Ammoniak und oxalsaurem Ammoniak: Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd, Kalk, Schwefelsäure und Phosphorsäure, welche sich neben Kali in der Lösung befinden können. Man dampft ab, verjagt durch vorsichtiges Glühen die Ammoniaksalze, führt, wenn es nöthig ist, die salpetersauren Salze in Carbonat über, wie wir dies bei der Silicatanalyse ausführlich beschreiben werden, trennt die Magnesia, führt die kohlensauren Salze in Chlorüre über und setzt zu der Lösung tropfenweise Platinchloridlösung (100 Gr. pro Liter). Dann dampft man auf dem Wasserbade zur Syrup-

consistenz ein, übergiesst den Rückstand mit Alkohol und lässt einige Stunden stehen, wäscht mit verdünntem Alkohol (85°), bis das gelbgefärbte Waschwasser, welches das Natriumplatinchlorid und überschüssiges Platinchlorid enthält, vollständig farblos abläuft. Man trocknet bei 110 bis 120° und wägt das Kaliumplatinchlorid in der Schale, in der man die Ausfällung vorgenommen hat. Das Gewicht desselben mit 0.193 multiplicirt, giebt uns die Menge des Kali's.

78. — **Bestimmung als überchlorsaures Kali.** — Auf die von Serullas entdeckte Unlöslichkeit des überchlorsauren Kali's in Alkohol von 40° hat Schlösing eine genaue und schnell auszuführende Methode der Trennung des Kali's vom Natron gegründet. Dieses Verfahren ist um so werthvoller, als es ein vorheriges Trennen der anderen Basen (Kalk, Magnesia, Baryt) nicht erfordert und demnach bei einer Erd- oder Düngeranalyse direct angewendet werden kann. Die einzige Bedingung ist die vorherige Ausfällung der Schwefelsäure und anderer nicht flüchtiger Säuren, Phosphorsäure u. s. w.

Folgendes Gemisch:

Chlorkalium	83.5	Milligr.
Schwefelsaure Magnesia . .	574.0	„
Chlornatrium	1298.0	„
Chlorcalcium	233.0	„

hat nach der Ausfällung der Schwefelsäure durch Chlorbaryum und der Ueberführung der Basen in Perchlorate 153.1 Milligr. überchlorsaures Kali ergeben, was

82.4 Milligr. Chlorkalium entspricht.[1])

Dieses einzige Beispiel mag genügen, um die Genauigkeit der Methode zu beweisen und zu zeigen, welchen Vortheil dieselbe bei agriculturchemischen Untersuchungen gewähren kann.

79. — **Darstellung der Ueberchlorsäure und des überchlorsauren Ammoniaks.** — 1. Ueberchlorsaures Kali: Man nimmt 7- bis 800 Gr. reines und geschmolzenes chlorsaures Kali[2]), bringt sie in einen Ballon von $1^1/_2$ Liter, befestigt denselben an dem Balken einer Waage und beschwert die andere Schale in der Weise, dass das Gleichgewicht nicht vollständig hergestellt ist, d. h., dass die Seite, an welcher der Ballon hängt, um so viel

[1]) Schlösing, Comptes rendus Acad. 27. Nov. 1871.

[2]) Es ist bedenklich, zur Zersetzung im Grossen krystallisirtes chlorsaures Kali wegen seines Wassergehaltes zu verwenden.

schwerer ist, dass Gleichgewicht erst eintritt, sobald derselbe $7^1/_2$ % seines Gewichts durch Zersetzung des chlorsauren Kali's verloren hat. Man umgiebt den Ballon mit Ziegeln und erhitzt denselben allmälig, als wenn es sich um Darstellung von Sauerstoff handelte. Die Ziegel bewirken eine gleichmässige Vertheilung der Wärme und dienen als Schutz gegen eine Explosion, die durch eine zu heftige Zersetzung des chlorsauren Kali's eintreten könnte. Hat sich durch Austreibung des Sauerstoffs Gleichgewicht beider Wagebalken hergestellt, so entfernt man den Ballon, setzt ihn in schwache, rotirende Bewegung, um das chlorsaure Kali an den Wänden zu vertheilen und so ein Zurückhalten von Sauerstoff in der Masse zu vermeiden, was heftige Explosionen hervorrufen könnte. Nach vollständigem Erkalten löst man den Inhalt des Ballons in kochendem Wasser auf, kühlt dann plötzlich ab und bewirkt so eine Abscheidung von sehr kleinen Krystallen von überchlorsaurem Kali. Das durch Zersetzung gebildete Chlorkalium bleibt mit einem geringen Antheil von überchlorsaurem Kali in Lösung. Man bedient sich dieser Mutterlauge zur Behandlung des bei einer zweiten Darstellung erhaltenen Salzes.

Man wäscht dann die erhaltenen Krystalle bis zum vollständigen Verschwinden der Chlorreaction aus und lässt dieselben im Trichter abtropfen.

2. Ueberführung des überchlorsauren Kali's in überchlorsaures Ammoniak. — Man verwendet zunächst einige Gramme der erhaltenen Krystalle zur Wasserbestimmung, um durch Trocknen den wirklichen Gehalt an überchlorsaurem Kali zu erfahren. Dann bestimmt man durch Titrirung mit Hülfe eines Alkalis den Gehalt einer Kieselfluorwasserstoffsäure, setzt zu derselben so viel überchlorsaures Kali, um $SiFl_2 . KFl + ClO_7$ zu erzeugen, rührt fleissig um und erwärmt ein bis zwei Tage bei 40°. Man überzeugt sich von der vollständigen Zersetzung durch Zusatz von Ammoniak zu der klaren, überstehenden Flüssigkeit. Das Ammoniak darf keine Trübung hervorrufen. Man decantirt, filtrirt schliesslich das Kieselfluorkalium ab und erhält so eine verdünnte Lösung von Ueberchlorsäure, die man in der Wärme concentrirt und dann sich selbst überlässt. Es setzen sich dann gewöhnlich einige Krystalle von unzersetztem überchlorsaurem Kali ab, welche in einer concentrirten Lösung von Ueberchlorsäure unlöslich sind. Sättigt man jetzt mit Ammoniak, so scheiden sich sämmtliche Unreinlichkeiten, als Kieselsäure, Eisen u. s. w. aus, man filtrirt heiss

und reinigt das erhaltene überchlorsaure Ammoniak durch wiederholtes Umkrystallisiren. —

3. Ueberführung des überchlorsauren Ammoniaks in Ueberchlorsäure. — Man zersetzt das überchlorsaure Ammoniak in einer Porcellanschale durch salpetersäurehaltige Salzsäure, concentrirt die Flüssigkeit bis zur Syrupconsistenz, überlässt sie während ein oder zwei Tagen sich selbst, um die letzten Spuren von überchlorsaurem Kali abzuscheiden und trennt die überstehende Flüssigkeit, welche uns zur Bestimmung des Kali's dient. Es ist nöthig, 5 Cc. der erhaltenen Lösung mit Alkohol zu prüfen und sobald dieselbe immer noch eine Spur von überchlorsaurem Kali enthalten sollte, eine für die ganze Menge des Reagens giltige Correction aufzustellen.

80. — **Trennung des Kali's durch Ueberchlorsäure.** — Als Beispiel der Bestimmung des Kali's nach dieser Methode wählen wir folgendes complicirte Gemisch, wie wir dasselbe z. B. in den rohen Stassfurter Kalisalzen antreffen:

Chlornatrium, Schwefelsaures Kali,
Chlorkalium, Schwefelsaurer Kalk,
Schwefelsaure Magnesia.

Man wägt 50 Gr. des Gemisches, löst sie in Wasser auf und verdünnt die Lösung auf 1000 Cc. Von dieser Lösung verwendet man 20 Cc. zur Analyse, setzt einen geringen Ueberschuss von salpetersaurem Baryt zu, verdampft bis nahe zur Trockne und verjagt die Salzsäure durch wiederholten Zusatz von Salpetersäure. Nachdem man die Flüssigkeit bis auf 4 bis 5 Cc. concentrirt hat, setzt man die Ueberchlorsäure zu, verjagt deren Ueberschuss durch Abdampfen und nimmt mit ein wenig Wasser auf, um zu vermeiden, dass sich der schwefelsaure Baryt in schwefelsaures Kali und überchlorsauren Baryt umsetzt. Dann verdampft man auf's Neue und setzt Alkohol zu, welcher die überchlorsauren Salze des Baryts, Natrons, Kalkes und der Magnesia auflöst. Jetzt decantirt man, wäscht die Krystalle des überchlorsauren Kali's gut aus, indem man sie mit einem Glasstabe zerdrückt, um die von denselben eingeschlossene Mutterlauge zu entfernen, filtrirt und trennt das auf dem Filter befindliche überchlorsaure Kali vom schwefelsauren Baryt durch Auslaugen mit Wasser. Man verdampft schliesslich zur Trockne und wägt. Multiplicirt man das Gewicht des erhaltenen überchlorsauren Kali's mit 0.3393, so erhält man das des Kali's. Die Anwendung dieser Methode auf specielle Fälle besprechen wir in den einzelnen Kapiteln.

XI. Bestimmung der Salzsäure.

81. — **Princip der Methode.**[1]) — Es ist oft erforderlich, zu Anfang einer Analyse die Salzsäure zu eliminiren, z. B. wenn man die von H. Sainte-Claire Deville angegebene Methode der Silicatanalyse anwenden will, die bekanntlich auf der verschiedenen Wirkung basirt ist, welche die Wärme auf die salpetersauren Salze ausübt. Man kann in diesem Falle die Chlorüre durch einen Ueberschuss von Salpetersäure in salpetersaure Salze überführen, ist es aber erforderlich das Chlor zu bestimmen, so ist man genöthigt, dasselbe mit Hülfe eines Silbersalzes zu fällen und demnach zu allen der zur Trennung der einzelnen Körper nöthigen Operationen im günstigsten Falle noch eine Filtration, oft eine Concentration hinzuzufügen. Die Ausfällung der Lösung der zu untersuchenden Substanz mit Silbersalz kann man jedoch vermeiden, sobald es gelingt, die salz-salpetersauren Dämpfe ohne Verlust zu destilliren, und zwar in einem Apparate, dessen Korke gegen die heftige Einwirkung dieser Gase geschützt sind. Das Chlor wird zwar auch in diesem Falle mit salpetersaurem Silber bestimmt, aber in dem Destillate und sonach nach vorheriger Trennung aller anderen Stoffe. Man ist demnach dem ausgezeichneten Principe treu, nach welchem man die Trennung der Körper soviel als möglich auf ihre verschiedenen physicalischen Eigenschaften gründen soll, ehe man zu Reactionen seine Zuflucht nimmt, welche die Einführung fremder, fester Substanzen nöthig macht. Folgender von Schlösing zusammengestellter Apparat entspricht diesen Bedingungen.

82. — **Beschreibung des Apparates.** — Derselbe kann in sehr einfacher Weise (Fig. 12) zusammengestellt werden. Die zu untersuchende flüssige oder feste Substanz wird in den Ballon B gebracht, dessen Hals in der Mitte etwas verengt ist. Dann giesst man reine Salpetersäure ein, indem man vermeidet, den Hals zu benetzen, und schliesst mit einem zwei Röhren tragenden Korke. Die eine geht bis zum Anfange der Verengung herab und hat den Zweck, die sauren Dämpfe in den Ballon D zu führen, welcher in einem Gefässe mit kaltem Wasser steht; die andere verbindet den Ballon B mit einem zweiten Ballon C, in welchem man Wasser

[1]) Vorlesung am Conservatoire des Arts et Métiers. (Unveröffentlicht.)

zum Kochen erhitzt. Die Röhre a muss weit genug und aufwärts gerichtet sein, damit die etwa durch Spritzen der kochenden Flüssigkeit fortgerissenen Theile wieder in den Ballon zurückfliessen. Das in den Ballon D ragende Röhrenstück muss in eine Spitze a''' ausgezogen sein, um eine zu heftige Absorption zu verhindern. Ohne diese Vorsichtsmassregel würden die Destillationsprodukte bei der kleinsten Unterbrechung des Kochens im Ballon B ungehindert und sehr schnell in die Röhre a'' a' zurücksteigen. Ferner soll die Röhre a den verengten Theil der Röhre fast voll-

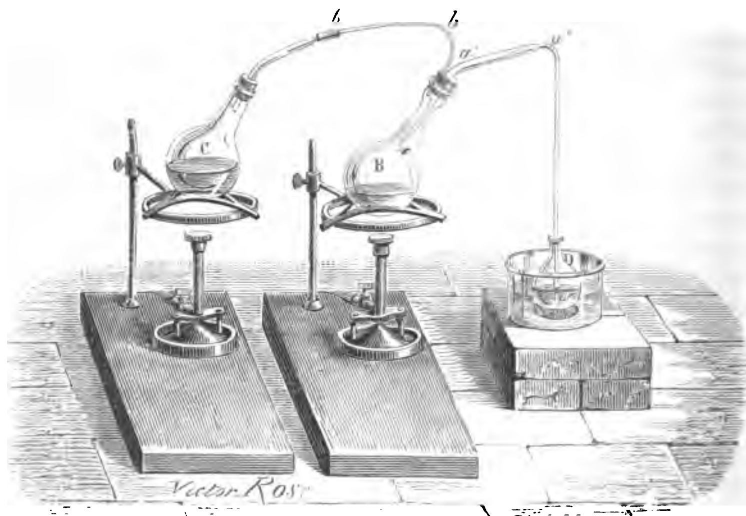


Fig. 12.

ständig ausfüllen und das Ende a''' von Beginn der Destillation an in kaltes reines Wasser tauchen, damit selbst die zu Anfang der Operation sich entwickelnden Dämpfe vollständig absorbirt werden.

Man erhitzt gleichzeitig B und C, aber man regelt die Flamme so, dass die Flüssigkeit in C einige Augenblicke früher in's Kochen kommt, als die in B. Der zwischen der Verengung des Halses und dem Korke befindliche Theil des Ballons ist demnach fortwährend mit Wasserdampf gefüllt und der Durchgang dieser Dämpfe durch den engen ausgezogenen Theil des Ballons ist für die im Ballon B aufsteigenden sauren Dämpfe ein nicht zu überwindendes Hinderniss.

Die Wasserdämpfe des Ballons C und die sauren Dämpfe aus B nehmen übrigens durch a denselben Weg, um sich gemeinschaftlich in dem Ballon D zu verdichten. Will man die Operation unterbrechen, so schliesst man zunächst den Brenner unter B, entfernt den Recipienten D, öffnet den Kork des Ballons C und löscht endlich die Flamme unter C aus. Die Wasserdämpfe schützen den Kork des Ballons so vollständig, dass man selbst nach einer grossen Anzahl von Operationen kaum eine schwachgelbe Färbung bemerkt.

Die vollständige Austreibung der Salzsäure wird gewöhnlich schon durch den Gang der Destillation angezeigt, welche unregelmässig wird, sobald sich im Schosse der Flüssigkeit keine Gase mehr entwickeln; es empfiehlt sich jedoch, ehe man die Operation unterbricht, D durch einen zweiten Recipienten zu ersetzen und sich von der Abwesenheit des Chlors in den zuletzt aufgefangenen Destillationsprodukten zu überzeugen.

Hat man mit verdünnten Auflösungen zu thun, so kann der Fall eintreten, dass die Salpetersäure nicht sofort einwirkt; die Zersetzung findet demnach erst nach Concentration der Flüssigkeit statt. Was die Menge der anzuwendenden Salpetersäure betrifft, so ist klar, dass dieselbe mit der Grösse des Ballons und dem Volum der schon vorhandenen Flüssigkeit wechselt. Man wählt die Verhältnisse so, dass der Ballon bei beginnender Reaction halb gefüllt ist, dann destillirt man wenigstens die Hälfte der Flüssigkeit ab. Es ist fast überflüssig hinzuzufügen, dass sich Schlösing durch directe Bestimmung des Chlors in reinem Chlorkalium und Chlornatrium von der Genauigkeit der Methode überzeugt hat.

XII. Analyse der Silicate.

83. — **Zweck der Silicatanalysen.** — Man hat bei agriculturchemischen Untersuchungen häufig Gelegenheit, Analysen von Gesteinen (Feldspath, Granit, Porphyr) ausführen zu müssen, deren Zersetzungsprodukte die Ackerböden eines grossen Theils von Frankreich bilden. Gewisse Zersetzungsprodukte älterer oder jüngerer Gesteine werden als Bodenverbesserungsmittel angewendet und gehören demnach als solche in die Categorie der von agriculturchemischen Laboratorien auszuführenden Analysen. Ich werde hier den allgemeinen Gang der Methode angeben, welche man zur Untersuchung dieser, der Hauptsache nach aus Kieselsäure und

Thonerde bestehenden Substanzen anwendet. Sie ist von H. Sainte Claire Deville angegeben und unter dem Namen „méthode de la voie moyenne" bekannt, im Gegensatze zu den Methoden auf nassem und trockenem Wege. Diese Methode wird häufig bei der Untersuchung von Naturprodukten und ihrer Aschen angewendet und leistet bei der Trennung folgender Körper: Kieselsäure, Thonerde, Eisen, Kalk, Magnesia, Kali und Natron, welche dem Agriculturchemiker, so oft in den verschiedensten Verhältnissen gemischt, zur Bestimmung vorliegen, die grössten Dienste.

84. — **Princip der Methode.** — Die Methode von St. Claire Deville unterscheidet sich von den anderen zur Analyse der Silicate verwendeten Methoden durch folgende Eigenthümlichkeiten:

1. Ausschliessliche Anwendung gasförmiger, flüchtiger oder absolut unflüchtiger Reagentien; von gasförmigen kommt Stickstoff, Wasserstoff und Salzsäuregas zur Verwendung.

2. Anwendung von Aetzkalk (leicht chemisch rein zu erhalten), um die Silicate in Salpetersäure aufschliessbar zu machen, an Stelle des bis jetzt angewendeten Natrons und Kali's. Diese Vertretung hat den grossen Vorzug, in die zu untersuchende Substanz ein chemisch reines, leicht und genau zu bestimmendes Reagens einzuführen, während man das Natron und Kali schwer rein erhalten und schwer bestimmen kann.

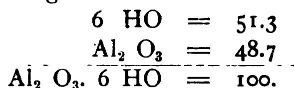
85. — **Reagentien der Methode von H. Sainte-Claire Deville.** — Dieselben sind: Salpetersäure, salpetersaures Ammoniak, Salzsäuregas, Oxalsäure, Wasserstoff und reiner Aetzkalk.

Ehe wir die Aufschliessung der Silicate und die Trennung der einzelnen Körper beschreiben, wollen wir die wichtigsten Reactionen angeben, auf welche Sainte-Claire Deville seine Methode gegründet hat.

86. — **Verhalten der salpetersauren Salze.** — Der Ausgangspunkt dieser Methode ist das verschiedene Verhalten der salpetersauren Salze in der Hitze, und können wir dieselben in dieser Beziehung in drei Gruppen bringen:

1. Salpetersaure Salze, welche ihre Säure als NO_5 bei einer die Temperatur des kochenden Wassers wenig übersteigenden Hitze abgeben.

   a) Salpetersaure Thonerde — schmilzt bei 140° in ihrem Krystallwasser und zersetzt sich vollständig. Der Zersetzungsrückstand besteht aus:



$$
\begin{array}{rcl}
6\ HO & = & 51.3 \\
Al_2\ O_3 & = & 48.7 \\
\hline
Al_2\ O_3 .\ 6\ HO & = & 100.
\end{array}
$$

b) Salpetersaures Eisen — verträgt kaum das Abdampfen zur Trockne ohne sich zu zersetzen, entwickelt bei niederer Temperatur nur NO_5 und hinterlässt reines, wasserfreies Eisenoxyd.

2. Salpetersaure Salze, welche ihre Säure bei wenig erhöhter Temperatur unter Entwickelung von NO_4 und Bildung eines Superoxydes abgeben.

Hierher gehören die salpetersauren Salze des Mangans, Nickels und Kobaltes, jedoch kommt hier nur die Verbindung des ersten Metalls in Betracht. Eine Lösung von salpetersaurem Manganoxydul setzt schon Flocken ab, sobald sie auf 140° erhitzt wird; bei 155° geht die Zersetzung unter Entwickelung von NO_4-Dämpfen sehr schnell von Statten. Der Rückstand besteht aus wasserfreiem, reinem MnO_2, welches sich in verdünnter, heisser Salpetersäure gar nicht, in concentrirter Säure nur in Spuren auflöst.

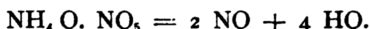
Die salpetersauren Salze des Nickels und Kobaltes hinterlassen bei starkem Erhitzen reines, wasserfreies Oxyd, welches sich in verdünnter Salpetersäure unter Wasserstoffentwickelung auflöst.

3. Salpetersaure Salze, welche sich zwischen 230 und 350° unter NO_4-Entwickelung und unter theilweiser Bildung von untersalpetersauren Salzen zersetzen.

Von den zu dieser Gruppe gehörigen Salzen interessirt uns nur die salpetersaure Magnesia, der von Sainte-Claire Deville besondere Aufmerksamkeit geschenkt worden ist, da die Zersetzung der salpetersauren Magnesia die einzige exacte Methode der Trennung von Thonerde und Magnesia darbietet. Eine gesättigte Lösung von salpetersaurer Magnesia kocht bei 170° und liefert als Destillationsprodukt reines Wasser; zwischen 210 und 310° beginnt aber die Zersetzung und es entwickelt sich NO_4 freie Salpetersäure, da die NO_4-Dämpfe erst bei 330° auftreten. Der Zersetzungsrückstand besteht zu $^9/_{10}$ aus untersalpetersaurer Magnesia und zu $^1/_{10}$ aus Magnesiahydrat, beide vollständig in gelinder Wärme (20 bis 50°) in salpetersaurem Ammoniak löslich.

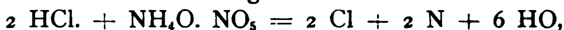
87. — **Salpetersaures Ammoniak.** — Salpetersäure und Ammoniak verbinden sich in der Wärme nur in einem Verhältniss, ohne alles Bestreben zur Bildung secundärer Produkte.

Die Affinität des Ammoniaks zur Säure vermindert sich bei steigender Temperatur (Dissociation). Das salpetersaure Ammoniak wird in der Hitze und durch Basen leicht zersetzt nach der Gleichung:



$$NH_4O.\ NO_5 = 2\ NO + 4\ HO.$$

Die Nitrate der Sesquioxyde können bei derselben Temperatur nicht mehr bestehen. Im Beisein von Salzsäure zersetzt sich das in Lösung befindliche salpetersaure Ammoniak nicht nur, sondern es bewirkt auch die Zersetzung der Salzsäure nach der Gleichung:



$$2\ HCl. + NH_4O.\ NO_5 = 2\ Cl + 2\ N + 6\ HO,$$

welche uns ein sehr bequemes Mittel zur Austreibung der Salpetersäure darbietet, was wir bei der Analyse der Wässer anwenden werden.

Alle alkalischen Basen und fast alle Protoxyde (KO, NaO, CaO, MgO, MnO u. s. w.) lösen sich in salpetersaurem Ammoniak unter Ammoniakentwickelung auf, welche Reaction wir zu ihrer Trennung von den Sesquioxyden benutzen werden.

88. — **Schwefelsäure.** — Man muss die Anwendung derselben in allen den Fällen ausschliessen, wo gleichzeitig zwei verschiedene Basen vorhanden sind, deren Verbindung mit Schwefelsäure in der Hitze nicht zersetzt werden. Dagegen kann man dieselbe dann mit Erfolg anwenden, wenn es sich um Bestimmung des Mangans, Zinks und Nickels handelt, deren Sulfate bei der Temperatur des Kochpunktes des Schwefelsäuremonohydrates unzersetzbar sind.

89. — **Salzsäure.** — Alle Chlorüre sind unter Einwirkung der Hitze entweder flüchtig, oder zersetzbar. Das eine reisst das andere mit sich fort und zwar um so leichter, als sie sämmtlich schon bei niederer Temperatur eine ziemlich starke Tension haben. Die Anwendung flüssiger Salzsäure zur Silicatanalyse setzt uns der Gefahr aus, dass mit den Wasserdämpfen auch Chlorüre fortgerissen werden. Die gasförmige und trockne Salzsäure dagegen ist ein werthvolles Reagens; es ist ohne Einwirkung auf die durch Wasserstoff nicht reducirbaren Oxyde, bildet aber mit den im Wasserstoffstrom reducirbaren Oxyden flüchtige Clorüre. Auf dieses verschiedene Verhalten zu gasförmiger Salzsäure hat Sainte-Claire Deville die Trennung des Eisens und Zinkes von der Thonerde gegründet, wie wir weiter unten sehen werden.

90. — **Oxalsäure.** — Die Oxalsäure ist weniger flüchtig, als die Salpetersäure und treibt letztere aus allen Salzen aus. Dieser Reaction bedient sich H. Deville, um die Nitrate in Carbonate über-

zuführen. Verdampft man nämlich eine fast neutrale Lösung salpetersaurer Salze unter Zusatz von Oxalsäure, erhitzt dann stark genug, um den Oxalsäureüberschuss zu verjagen und schliesslich die oxalsauren Salze zu zersetzen, so erhält man kohlensaure Salze der Basen, welche früher an die Salpetersäure gebunden waren.

Die Oxalsäure erleichtert die Zersetzung der Sesquioxyde der Metalle und ermöglicht die Auflösung des MnO_2 in Salpetersäure schon bei niederer Temperatur. Mit Salpetersäure zu gleichen Aequivalenten gemischt, bildet sie ein für derartige Analysen werthvolles Reagens (Nitro-oxalsäure).

Der oxalsaure Kalk setzt sich in der Kälte vollständig nach 8 bis 10 Stunden ab. Hat man in der zu fällenden Lösung neben Kalk auch Magnesia, so darf man nicht einmal schwach erhitzen, da die oxalsaure Magnesia in der Wärme weniger löslich ist, als in der Kälte.

91. — **Analyse der Silicate.** — Es können sich uns hier zwei Fälle darbieten:

1. Das Silicat ist durch Säuren aufschliessbar.
2. Das Silicat ist durch Säuren erst vollständig aufschliessbar, nachdem es durch vorherigen Zusatz von Kalk sehr basisch geworden ist. Den zweiten Fall kann man immer auf den ersten zurückführen, indem man die Substanz mit kohlensaurem Kalk schmilzt. (Siehe dessen Darstellung im Kapitel Bestimmung des Ammoniaks p. 43.)

Wählen wir den allgemeinsten Fall, d. h. ein durch Säuren nicht aufschliessbares Silicat (Rückstand des Ackerbodens nach der Behandlung mit Salpetersäure und Salzsäure, Porphyr, Feldspath, Granit und analoge Gesteine). Die zu analysirende Substanz kann demnach enthalten:

Kieselsäure,	Kalk,
Thonerde,	Magnesia,
Eisenoxyd,	Kali,
Mangan,	Natron.

Hier handelt es sich zunächst um eine Trennung der Kieselsäure, der Thonerde, des Eisenoxydes von den Alkalien und alkalischen Erden, dann um Trennung der Thonerde vom Eisenoxyd.

Man untersucht vor allem, ob die Substanz beim Glühen an Gewicht verliert. Findet Verlust statt, so muss man feststellen, ob es sich um Wasser oder Fluorverbindungen handelt. Für diese

Bestimmung ist die Hitze einer Deville'schen Lampe[1]) oder des von Schlösing (§ 103) oder von Leclerc und Forquignon construirten Ofens (§ 104) nöthig. Enthält das zu untersuchende Silicat Wasser, so bestimmt man es durch Glühen im gewöhnlichen Gebläse, nur der Talk und analoge Verbindungen verlieren dasselbe erst in der Weissgluth und dann reicht das gewöhnliche Gebläse nicht mehr aus. Wenn die zu untersuchende Substanz erst bei sehr hoher Temperatur (Deville'sche Lampe, Ofen von Schlösing oder von Leclerc und Forquignon) Gewichtsverlust ergiebt, so enthalten sie Fluorverbindungen.

92. — **Aufschliessung mit Kalk** — Die Menge des anzuwendenden Kalkes ist veränderlich und muss der in der zu untersuchenden Substanz enthaltenen Kieselsäuremenge proportional sein, damit die Schmelze, mit Salzsäure behandelt, sämmtliche Kieselsäure in gelatinösem Zustande abscheide. Die Kalkmenge schwankt zwischen 15 und 100% des aufzuschliessenden Silicates; hätte man es mit reiner Kieselsäure zu thun, so, müsste man 110 bis 120% kohlensauren Kalk anwenden, um ein durch Säure sofort aufschliessbares Silicat zu erhalten.

Das Löthrohr kann uns zwar durch einen vorläufigen Versuch anzeigen, ob wir es mit einer kieselsäurereichen oder armen Substanz zu thun haben, da man aber bei dieser Probe über den genauen Gehalt an Kieselsäure im Unklaren bleibt, so muss man der Sicherheit wegen eher zu viel, als zu wenig Kalk anwenden. Zu weit darf man indess mit der Menge des Kalkes nicht gehen, da sonst auch die Silicate der Alkalien zersetzt, das Kali und Natron frei werden und leicht ein Verlust an diesen Elementen eintreten könnte.

Ehe man die Mischung mit Kalk vornimmt, muss man prüfen, ob die Substanz beim Glühen an Gewicht verliert. Man bringt sie in kleinen Stückchen in einen tarirten Tiegel, wägt, glüht in der Flamme des Bunsen'schen Brenners während einiger Minuten bis zu constantem Gewicht. Dann glüht man im Gasgebläse und schliesslich bei der stärksten Hitze in einem der oben genannten Oefen. Bei dieser Temperatur kann die Substanz sindern oder vollständig schmelzen, ihre Farbe ändern u. s. w., Beobachtungen, die man alle sorgfältig notirt. Ist man sicher, dass kein Gewichtsverlust mehr stattfindet, so schreitet man zur Analyse.

Man beginnt damit, die Silicate mit Hülfe des Achatmörsers

[1]) S. die Beschreibung dieser Lampe: Wöhler. Die Mineralanalyse. Göttingen.

und eines Seidesiebes in Pulver zu verwandeln. Es ist nöthig, das Pulvern bis zum höchsten Feinheitsgrade zu treiben; bei sehr harten und schwer aufschliessbaren Mineralien empfiehlt es sich, an Stelle des Achatmörsers den Stahlmörser anzuwenden, der sich weniger schnell abnutzt. Hat man sich des Stahlmörsers bedient, so muss man das erhaltene Pulver mit Salpetersäure behandeln, waschen, schwach glühen und im Trockenschranke trocknen, um es wieder in den ursprünglichen Zustand zu verwandeln. In vielen Fällen kann man sich zur Entfernung der Eisentheilchen eines Magnetes bedienen, welchen man wiederholt durch das Pulver zieht. Dann kann man den gefüllten Tiegel auf die Waage bringen und wägen.

Ich nehme an, man hätte 1.220 Gr. Feldspath abgewogen, man muss dann $1.220 \times \frac{55}{100} = 0.671$ Gr. kohlensauren Kalk zum Aufschliessen anwenden. Hat man beide Substanzen gewogen, so mischt man sie mit Hülfe eines kleinen Platinspatels so innig wie möglich, kehrt mit Hülfe einer Rabenfeder die an dem Spatel und der oberen Wand hängenden Theilchen in den Tiegel und fährt einmal mit der Feder zwischen dem Gemisch und der Tiegelwand durch, um dasselbe von dem Tiegel loszulösen.

Während dieser Zeit hat das gepulverte Gemisch etwas Feuchtigkeit aufnehmen können, man bringt demnach den Tiegel während einiger Augenblicke in die Flamme des Bunsen'schen Brenners hütet sich aber, so stark zu erhitzen, dass ein Theil der Substanz an der Oberfläche glühend werde. Dann lässt man erkalten, wägt wieder und findet so gewöhnlich eine kleine Differenz, welche der Feuchtigkeit entspricht, die das Kalkpulver absorbirt hat.

93. — **Schmelzung des Silicates.** — Ist das aufzuschliessende Gemisch auf diese Weise vorbereitet, so erhitzt man 15 bis 20 Minuten lang im Gasgebläse, damit der kohlensaure Kalk auf das Silicat einwirke, ohne jedoch zu schmelzen. Nachdem die Kohlensäure ausgetrieben, setzt man den Tiegel der stärksten Hitze aus, welche man mit Hülfe der Deville'schen Lampe oder des Ofens von Schlösing oder von Leclerc und Forquignon erreichen kann. Das erhaltene Glas muss vollständig geschmolzen, homogen und, wenn es ungefärbt, vollkommen durchsichtig sein. Man wägt die Schmelze, notirt alle Eigenthümlichkeiten, welche dieselbe darbietet, löst sie so sorgfältig wie möglich vom Tiegel los, um nichts zu verlieren und zerkleinert sie in einem mit einem weichen Leder bedeckten Achatmörser unter Vermeidung jedes Verlustes und ohne die Zerkleinerung zu weit zu treiben. Dann bringt man das erhaltene

Pulver in eine tarirte Platinschale, erhitzt einige Augenblicke bei 200 bis 300°, wägt und erhält so das zur Analyse verwendete Gewicht der Schmelze.

94. — **Auflösung des Silicates** — Die Schmelze wird mit Wasser befeuchtet und durch Salpetersäure zersetzt, wobei man ein Zusammenballen der Masse auf dem Boden des Tiegels durch fortwährendes Umrühren mit Hülfe eines Glasstabes vermeiden muss. Man löst sorgfältig alles an dem Glasstabe Haftende los, erwärmt denselben einige Augenblicke in der Flamme, um sich zu überzeugen, dass sich nichts Festes auf demselben absetzt, und erwärmt die Schale auf dem Sandbade so lange, bis alle Salpetersäure vertrieben und sich Untersalpetersäuredämpfe zu entwickeln beginnen.

Das empfehlenswertheste Modell eines Sandbades ist das von Schlösing, dessen Abbildung Fig. 13 zeigt und eine weitere Beschreibung unnöthig macht.[1])

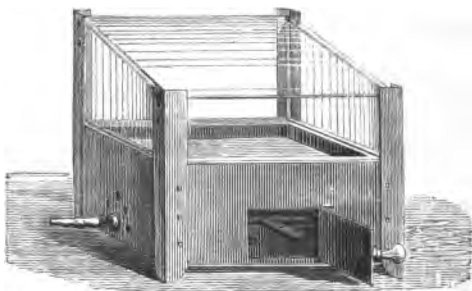


Fig. 13.
Sandbad von Schlösing.

Enthält die Substanz Eisen oder Mangan, so muss man warten, bis die ganze Masse gleichförmig roth oder schwarz gefärbt ist, dann befeuchtet man die Masse mit einer genügenden Menge salpetersaurem Ammoniak und erwärmt auf dem Sandbade, indem man die Schale mit einem Trichter bedeckt. Dann entfernt man denselben und riecht an die Schale. Bemerkt man deutlich einen Ammoniakgeruch, so fährt man mit dem Erwärmen fort, wenn nicht, fügt man mit Hülfe eines Glasstabes einen Tropfen Ammoniak zu, mischt die Substanz durch sanftes Bewegen der Schale und beobachtet, ob der Ammoniakgeruch anhält und ob

1) Construirt von V. Wiesnegg. Paris. Rue Gay-Lussac.

sich ein Niederschlag bildet. Gewöhnlich zeigt sich ein solcher nicht und dann ist man sicher, dass die Thonerde durch das Glühen unlösslich geworden ist. Die Schale bleibt auf dem Sandbade bis zur vollständigen Trockne, dann fügt man etwas Wasser zu und decantirt durch ein Filter.

Man wäscht dann den in der Schale bleibenden unlöslichen Rückstand vollständig aus, indem man dafür sorgt, dass das Wasser die ganze Masse durchdringt und indem man vor jeder Decantation einmal aufkocht. Das Auswaschen ist beendet, sobald das Waschwasser nach dem Verdampfen keinen Rückstand hinterlässt.

Nach dieser Operation hat man einestheils im Glase sämmtliche in salpetersaurem Ammoniak lösliche Substanzen, anderntheils in der Schale und auf dem Filter die in diesem Reagens unlöslichen Substanzen.

95. — **Trennung und Bestimmung der Kieselsäure und des Manganoxydes.** — Der unlösliche Theil wird in der Wärme mit Salpetersäure behandelt, welche die Thonerde und das Eisenoxyd auflöst. Ist kein Mangan vorhanden, so ist die zurückbleibende Kieselsäure weiss, andern Falls schwarz. Man wäscht die Kieselsäure vollständig aus, verdampft das Filtrat und das Waschwasser in einem Platintiegel, glüht und wägt die Thonerde und das Eisenoxyd zusammen.

Enthält die Kieselsäure Mangan, so wäscht man dieselbe mit verdünnter Schwefelsäure aus, welcher man einen Krystall Oxalsäure zugesetzt hat. Die Oxalsäure führt MnO_2 in MnO über und macht dasselbe in Schwefelsäure leicht löslich. Die Lösung des schwefelsauren Manganoxydules und die überschüssige Schwefelsäure wird in einem Platintiegel abgedampft, bei 300 bis 400^0 geglüht und das zurückbleibende schwefelsaure Salz gewogen. Die Kieselsäure bleibt nun in der Schale und auf dem zu den verschiedenen Decantationen verwendeten Filter rein zurück; zu sämmtlichen Decantationen hat man sich eines und desselben Filters bedient.

Nachdem das Filter in der den grössten Theil der Kieselsäure enthaltenden Schale vorsichtig auf dem Sandbade getrocknet worden ist, wird es eingeäschert; das Filter muss leicht verbrennen und die Kieselsäure weiss werden. Jetzt bringt man den Tiegel mit dem Deckel auf die Waage und wägt schnell. Während der Tiegel erkaltet, nimmt das Gewicht, welches man auf die Seite des Tiegels setzen muss, um Gleichgewicht herzustellen, infolge der Abkühlung der umgebenden Luft fortwährend ab; ferner nimmt die

Kieselsäure, je mehr sie erkaltet, Feuchtigkeit auf, ihr Gewicht vermehrt sich zusehends.

Es empfiehlt sich demnach, das Platinschälchen heiss auf die Waage zu bringen; man vermindert dann die Menge der auf der Seite der Kieselsäure befindlichen Gewichte so lange, bis die Gewichtszunahme des Schälchens nicht mehr schnell von Statten geht. Es tritt dann während einiger Secunden Gleichgewicht ein, man notirt das Gewicht und erfährt so die Menge der Kieselsäure.

Wir sind jetzt an einen Abschnitt der Analyse angelangt, wo wir 1. die Kieselsäure, 2. die Gesammtmenge des Eisens und der Thonerde mit einer Spur Mangan gewogen haben. Um diesen Theil der Analyse zu beendigen, müssen wir erstens die Reinheit der erhaltenen Kieselsäure prüfen und das Eisen und die Spuren Mangan von der Thonerde trennen.

Um uns von der Reinheit der Kieselsäure zu überzeugen, lösen wir sie in verdünnter Fluorwasserstoffsäure auf; sie darf dann, ausser der Filterasche, keinen irgend merklichen Rückstand hinterlassen und muss nach Zusatz von etwas Schwefelsäure ohne Rückstand verdampfen.

96. — **Trennung des Eisens von der Thonerde.** — Nachdem man den Tiegel, welcher das Gemisch von Eisenoxyd und Thonerde enthält, gewogen hat, bringt man dasselbe in ein kleines Platinschiffchen, welches man in einem mit einem Korke verschlossenen Röhrchen tarirt hat, erhitzt zur Rothgluth und wägt auf's Neue im Röhrchen. Dann führt man das Schiffchen mit Hülfe eines Platindrahtes in ein Platin- oder Porcellanrohr PP (Fig. 14) bis an die über dem Brenner B befindliche Stelle. Man erhitzt dann zur Rothgluth, während man einen Wasserstoffstrom durch den Apparat streichen lässt. Sobald das Eisen reducirt ist, lässt man an Stelle des Wasserstoffs Salzsäuregas[1]) während ein bis zwei Stunden durch den Apparat gehen. Das Ende D der Reductions-

[1]) Um Salzsäuregas zu entwickeln, bringt man in die grosse, tubulirte, mit Glasstöpsel verschlossene Flasche H Stücke geschmolzenes Kochsalz, ferner eine genügende Menge gewöhnlicher Salzsäure, um die Flasche zur Hälfte zu füllen und lässt dann durch das Trichterrohr f concentrirte Schwefelsäure zufliessen. Während des Zuströmens der Schwefelsäure kühlt man die Flasche durch Eintauchen in kaltes Wasser. Die zufliessende Schwefelsäure verdrängt die Salzsäure, es entwickelt sich sofort ein Strom von Salzsäuregas, nach und nach zersetzt sich das Kochsalz und man erhält auf diese Weise einen schnellen und regelmässigen Salzsäurestrom, den man leicht durch Erhitzen des Wasserbades J regeln kann.

röhre PP taucht in ein Glas A, in welchem sich die Destillationsprodukte verdichten. Der Salzsäurestrom hat genügend lange gedauert und wird unterbrochen, sobald sich kein Eisenchlorid mehr bildet. Dann verdrängt man die Salzsäure durch einen neuen

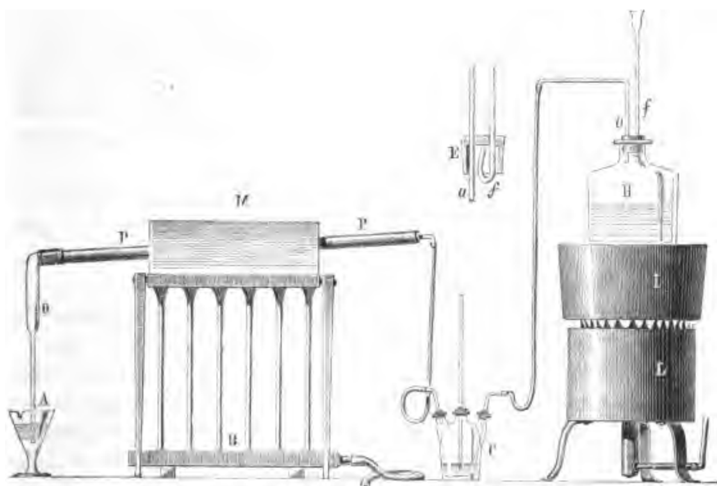


Fig. 14.

Apparat zur Trennung des Eisenoxydes und der Thonerde.

Wasserstoffstrom und lässt in demselben erkalten. Hierauf entfernt man das Schiffchen, wägt im Röhrchen und erfährt so die Menge der Thonerde.

Die Trennung der Thonerde würde eine vollständige sein, wäre dieselbe vollkommen rein gewesen; dies ist jedoch nicht der Fall, wenn der von der Verdampfung der salpetersauren Salze herrührende Rückstand ungenügend ausgewaschen worden ist, da er dann neben der Thonerde noch Kalk als Chlorcalcium enthalten kann.

Man überzeugt sich von der Reinheit der Thonerde, indem man dieselbe mit destillirtem Wasser wiederholt befeuchtet, decantirt und nach dem Trocknen des Schiffchens die zurückgebliebene Thonerde wieder wägt. War die Thonerde rein, so muss das Gewicht gleich geblieben sein; überdies darf ein Tropfen oxalsaures Ammoniak in dem Waschwasser keinen Niederschlag bilden. Erhält man einen solchen, so wäscht man die Thonerde nochmals voll-

ständig aus, trocknet und wägt. Die letzte Wägung giebt uns das wahre Gewicht der Thonerde und die Differenz mit der ersten Wägung, durch zwei dividirt, die Menge des Kalkes (CaO = 28; CaCl = 56). Diese Zahl kann man durch Ausfällen des Waschwassers mit oxalsaurem Ammoniak, Glühen und Wägen des Niederschlages controliren.

Zieht man von der zur Trennung der Thonerde und des Eisenoxydes angewendeten Menge Substanz 1. das Gewicht der Thonerde, 2. das Gewicht des Kalkes ab, so erhält man durch Differenz das Gewicht des Gemenges der Oxyde von Eisen und Mangan.

97. — **Trennung des Eisens vom Mangan.** — Enthält die zu untersuchende Substanz kein Mangan, oder für den Fall, dass diese Bestimmung nicht nöthig ist, so ist die Analyse der in salpetersaurem Ammoniak unlöslichen Substanzen beendet. Will man dagegen Eisen und Mangan trennen, so verfährt man folgendermassen:

Man lässt in die Röhre PP (Fig. 14) Wasserdämpfe treten, welche man in einer kleinen, destillirtes Wasser und einige Tropfen Salzsäure enthaltenden Retorte entwickelt. Die sich verdichtenden Wasserdämpfe spülen die in der Röhre P und D verdichteten Chlorverbindungen des Eisens und Mangans in das Gefäss A. Die erhaltene Lösung verdampft man unter Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure in einem Tiegel zur Trockne, glüht schwach bis zu constantem Gewicht und wägt das erhaltene Gemisch von Eisenoxyd und Mangansulphat. Dann löst man letzteres in Wasser auf, trennt durch Filtration vom unlöslichen Eisenoxyd, wäscht aus, glüht, wägt und erhält so das Gewicht des Eisenoxydes und durch Differenz das des Mangansulphates beziehentlich des Manganoxydules. Die Summe beider Oxyde muss genau der Zahl entsprechen, welche man früher bei Bestimmung der Thonerde für das Gewicht beider Oxyde gefunden hat. Diese Controle macht die directe Bestimmung des Mangans unnöthig, es kann dies jedoch durch Abdampfen der Lösung und Wägung des zurückbleibenden Sulphates leicht geschehen.

98. — **Prüfung der erhaltenen Trennungsprodukte.** — Die nach der beschriebenen Trennungsmethode erhaltenen Produkte müssen folgende Eigenschaften haben:

1. Die Thonerde muss weiss oder nur schwach grau gefärbt sein und sich beim Schmelzen mit doppelschwefelsaurem Kali ohne Rückstand auflösen.

2. Das Eisenoxyd mit kohlensaurem Natron in der Oxydationsflamme des Löthrohres geschmolzen, darf keine grüne Färbung geben.

3. Das Mangansulphat darf beim Auflösen in schwefelsaurem Ammoniak unter Zusatz von etwas Salpetersäure und Ammoniak keinen Niederschlag bilden.

99. — **Bestimmung des Kalkes.** — Der in salpetersaurem Ammoniak lösliche Theil des Silicates enthält: 1. Kalk, 2. Magnesia, manchmal etwas Mangan, 3. Kali, 4. Natron.

Die Lösung enthält natürlich zunächst die Menge des Kalkes, welche man zum Aufschliessen zugesetzt hat. Man wägt annähernd eine zur vollständigen Ausfüllung des Kalkes genügende Menge reines, krystallisirtes oxalsaures Ammoniak ab (es genügt, das Gewicht des angewendeten Kalkes mit 2.5 zu multipliciren), setzt dasselbe in feinpulverigem Zustande zu der Lösung, rührt gut um und lässt absetzen. Ist die überstehende Flüssigkeit klar geworden, so setzt man einige Tropfen oxalsaures Ammoniak zu. Erhält man jetzt noch einen Niederschlag, so kann man sicher sein, dass die zu untersuchende Substanz kalkhaltig ist. Man muss dann natürlich für die vollständige Ausfällung des Kalkes sorgen, indem man zur Vermeidung einer zu grossen Verdünnung das Salz in Pulverform und nur am Ende der Ausfällung in Lösung anwendet.

Nachdem sich der oxalsaure Kalk während 8 bis 10 Stunden in der Kälte abgesetzt hat, filtrirt man durch Decantation und wäscht mit warmem Wasser aus. Dann wird der Rückstand getrocknet, bis zu constantem Gewicht geglüht und gewogen. Zu dem jetzt erhaltenen Kalkgewicht addirt man die bei der Prüfung der Thonerde etwa gefundene kleine Menge, zieht von der Summe den zum Aufschliessen zugesetzten Kalk ab und erfährt so den Kalkgehalt der zu analysirenden Substanz.

100. — **Bestimmung der Magnesia und des Mangans.** — Das Filtrat von der Kalkbestimmung wird in einer Platinschale verdampft. Man erhält so eine sehr concentrirte, syrupartige Flüssigkeit, welche salpetersaures Ammoniak, etwas oxalsaures Ammoniak und die salpetersauren Salze von Magnesia, Mangan, Kali und Natron enthält. Man bedeckt die Schale mit einem Trichter und erhitzt das Salzgemisch vorsichtig. Das salpetersaure Ammoniak zersetzt sich in Stickoxydgas, das oxalsaure Ammoniak zersetzt oder verflüchtigt sich und man hat schliesslich in der Schale, beziehentlich an den Wänden des Trichters, welche man ebenfalls über einer Spirituslampe auf 300° erwärmen muss:

1. salpetersaure und untersalpetersaure Salze der Magnesia und des Mangans, 2. salpetersaures Kali, 3 salpetersaures Natron.

Nachdem man dann ein wenig Wasser, Oxalsäure und eine Spur reiner Weinsteinsäure zugesetzt, verdampft man zur Trockne, wobei sich Salpetersäuredämpfe entwickeln und sich das Innere der Schale mit schönen Oxalsäurekrystallen bedeckt, und glüht schliesslich bei schwacher Rothgluth, indem man Sorge trägt, die Schale zu bedecken, damit sich die entwickelnden Verbrennungsgase nicht im Innern der Schale entzünden. Der Zweck dieser Operation ist die Verwandlung der salpetersauren Salze in Oxalate und die Ueberführung der letzteren in Carbonate. Sollte selbst bei der Abdampfung ein Theil der Nitrate nicht reducirt worden sein, so wird die Reduction beim Glühen durch das Kohlenoxydgas und die Weinsteinsäure vollendet und werden sämmtliche Basen in Carbonate übergeführt.

Man trennt die kohlensauren Alkalien durch Decantation von der in der Schale zurückbleibenden manganhaltigen Magnesia und wendet hierzu ein kleines Filter und möglichst wenig Wasser an, welches man jedesmal in der Schale aufkocht, da die kohlensaure Magnesia besonders in kaltem Wasser löslich ist.

Durch Glühen führt man das in der Schale zurückbleibende Gemisch in Magnesia und Manganoxyd über und wägt; dann übergiesst man den Rückstand mit einer concentrirten kochenden Lösung von salpetersaurem Ammoniak, erhitzt bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt, decantirt, wäscht den unlöslichen Rückstand aus, welcher braun gefärbt sein muss, glüht die Schale und wägt. Die Differenz zwischen beiden Wägungen ergiebt uns das Gewicht der Magnesia, und das in der Schale Zurückbleibende die Menge des Mangans. Man hebt die ammoniakalische Lösung der Magnesia auf, um sie, wie wir weiter unten angeben werden, auf ihre Reinheit zu prüfen.

101. — **Bestimmung des Kali's und Natrons.** — Die Auflösung der kohlensauren Alkalien wird in einem mit einem Trichter bedeckten Glase mit Salzsäure übergossen und an einem warmen Orte stehen gelassen, bis die Kohlensäureentwickelung beendet ist. Dann spült man den Trichter ab, verdampft die Flüssigkeit in einer Platinschale und erhält, nachdem das Wasser und die Salzsäure verdampft ist, als Rückstand ein Gemisch von Chlorkalium und Chlornatrium, welches, sobald das Chlornatrium vorwiegt, immer in Würfeln krystallisirt. Manchmal sind die so erhaltenen Chlorüre röthlich gefärbt; es rührt dies von etwas Platinchlorid

her, welches sich bildet, sobald die kohlensauren Alkalien etwas salpetersaures Ammoniak enthielten. Will man jeden Fehler vermeiden, so erhitzt man die Schale bis zur Zersetzung des Platinchlorids; die Chlorkalien sind dann durch metallisches Platin schwarz gefärbt, was aber die Genauigkeit der Analyse nicht beeinflusst, da dasselbe von der Platinschale herrührt.

Hat man die Chlorüre gewogen, so setzt man etwas Wasser und Platinchlorid zu, verdampft zur Syrupconsistenz und nimmt mit Alkohol von 85° auf. Das überschüssige Platinchlorid und das Natriumplatinchlorid lösen sich auf; das zurückbleibende Kaliumplatinchlorid wird geglüht, zur Entfernung des Chlorkaliums mit Wasser gewaschen und das Platin gewogen. Sein Gewicht ergiebt uns das des Chlorkaliums. Zieht man von der Menge des oben gewogenen Gemisches von Chlorkalium und Chlornatrium das des Chlorkaliums ab, so erfährt man die Menge des Chlornatriums und kann dann die der erhaltenen Chloride auf Oxyde umrechnen.

102. — **Prüfung der erhaltenen Trennungsprodukte.** — Die Reinheit der bei den einzelnen Bestimmungen erhaltenen Trennungsprodukte prüft man in folgender Weise:

1. Der bis zu constantem Gewichte geglühte Kalk muss sich in salpetersaurem Ammoniak ohne Rückstand, mit Ausnahme der Filterasche, auflösen.

2. Wenn man in die ammoniakalische Lösung der Magnesia Ammoniak und phosphorsaures Natron giesst, so muss sich ein reichlicher Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniakmagnesia bilden.

3. Das Mangan wird in der oben angegebenen Weise geprüft.

4. Die Lösung der Chloralkalien darf, abgedampft, schwach geglüht und mit einem Gemische von Alkohol und Aether übergossen und angebrannt, keine rothe Flammenfärbung zeigen. In diesem Falle wäre Lithium zugegen.

Die durch Säuren direct aufschliessbaren Silicate werden so behandelt, wie die durch Kalk aufgeschlossenen; man muss aber hierbei wohl beachten, dass sich die Kieselsäure immer in gallertartigem Zustande abscheide. Wäre dies nicht der Fall, so muss man die Substanz durch Kalk aufschliessbar machen. Die zum Gelingen der Analyse nöthige Bedingung ist demnach die, dass sich die Substanz in Säure unter Abscheidung gallertartiger Kieselsäure auflöse.

NB. Das Gewicht des nach dem Schmelzen mit Kalk erhaltenen Glases muss gleich sein der Summe der angewendeten Substanz

+ dem zugesetzten Kalke. Die Differenz darf höchstens ein oder zwei Milligramme betragen, in den meisten Fällen ist sie gleich Null.

XIII. Gebläse zur Erzielung hoher Temperaturen.

103. — **Schlösing's Gas-Luftofen.** — Die Aufschliessung der Silicate, die Reduction der Oxalate, überhaupt alle analytischen Operationen, welche die Anwendung einer hohen Temperatur erfordern, lassen sich bequem in einem der folgenden Apparate ausführen.[1])

Gegen 1866 construirte Th. Schlösing einen Bunsen'schen Brenner mit hohem Druck, in welchem die Luft und das Gas vor

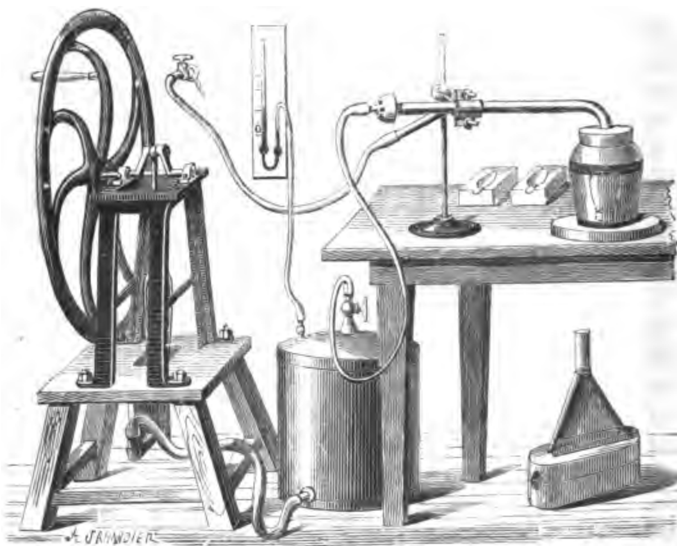


Fig. 15.

Schlösing's Löthrohr.

ihrer Verbrennung in dem Brenner selbst gemischt werden und in welchem die Luft, nicht das Leuchtgas, den Motor bildet. Dieses innige Gasgemisch, welches nur verbrennt, sobald es fortwährend

[1]) Wir entnehmen die Beschreibung des Schlösing'schen Ofens und der 1872 von A. Leclerc und Forquignon in meinem Laboratorium construirten Lampe der von V. Wiesnegg, Constructeur in Paris, veröffentlichten Notiz.

in Berührung mit einem glühenden Körper ist, wird auf einen, mit einer feuerfesten und möglichst starken Wand umgebenen Tiegel geleitet.

Die Temperatur dieses Gebläses ist hoch genug, um 100 Gr. Eisen in einigen Minuten zu schmelzen und, sobald die Flamme in einen kleinen, aus Kalkwänden bestehenden Ofen geleitet wird, 2 bis 300 Gr. Platin zum vollständigen Schmelzen zu bringen, ohne jedoch deren Guss zu gestatten.

Da der Schlösing'sche Ofen in Folge seines grossen Luftbedarfes nicht regelmässig gearbeitet haben würde, so hat der Erfinder seinen Apparat mit einem Gasometer versehen, welcher bei einem Volum von 150 bis 200 Liter Luft und einem Druck von ungefähr 80 Cm. Wasser den Luftbedarf des Gebläses zu regeln erlaubt. Der Preis sowohl als auch die schwierige Handhabung des Apparates haben V. Wiesnegg veranlasst, das Gebläse durch eine einfache, auf ein niedriges Gestell placirte Druckpumpe (Fig. 15) zu ersetzen. Die unter einem Druck von 70 C. Quecksilber stehende Luft wird in ein trocknes Reservoir gepresst, welches ungefähr 50 Liter fasst, also beinahe 30mal grösser als der Cylinder der Pumpe ist, wodurch der Druck der Luft bei ihrem Durchgang durch dieses „elastische Kissen" geregelt wird. Die Luft tritt in das freigebliebene Ende des Löthrohres ein, welches so construirt ist, dass der sich zu Anfang bildende luftleere Raum zunächst auf das Gaszuführungsrohr wirkt und der Rest der Luft (8 bis 9 Zehntel) aus der Atmosphäre stammt. Diese Modification hat Wiesnegg gestattet, den Preis des Apparates herabsetzen und vor Allem den Umfang desselben bedeutend reduciren zu können. Man ersieht dessen Anordnung aus Fig. 15. Der Tiegel mit Deckel befindet sich in gleicher Höhe mit dem oberen Rande des Ofens; man bedeckt den Tiegel mit einer dünnen feuerbeständigen Thonplatte, setzt den Deckel des Ofens auf und verkittet die Fugen mit Thon. Dann brennt man in folgender Weise an: man hebt den Brenner ungefähr 15 Cm. über den Deckel des Ofens und brennt das Gas an, während eine Hülfsperson die Pumpe in den Gang setzt und während man mit der Hand die Oeffnungen zuhält. Dann neigt man nach und nach den Brenner bis in das Innere des Schmelzofens und entfernt die Hand von den Oeffnungen. Der Zufluss des Gases wird dem Luftdrucke entsprechend geregelt, es ist unnöthig, letzteren stärker als 70 Cc. Quecksilber zu machen.

Th. Schlösing giebt ein leichtes und sicheres Mittel an, um die Menge des zur Erzielung des Maximums der Temperatur nöthigen Gases zu bestimmen. Wenn man nämlich auf die Sohle des Ofens

ein Stück Kupfer bringt und die Flamme so regelt, dass dieselbe im Innern des Ofens reducirt, ausserhalb oxydirt, so zeigen die verschiedenen Nuancen, welche das Kupfer annimmt, sehr deutlich die Zusammensetzung der Verbrennungsgase an. Wird dasselbe ausserhalb des Ofens glänzend, so ist es gut, die Menge des Gases etwas zu verringern, wird dasselbe schwarz, so muss man im Gegentheil mehr Gas ausströmen lassen oder den Druck der Luft vermindern. Die Geschwindigkeit des Gasgemisches ist so gross, dass ein Stück eines Streichholzes, welches man in die Oeffnungen des Schlösing'schen Löthrohres einführt, dreimal den Brenner und den weissglühenden Ofen passiren kann, ohne zu verkohlen. Durch dieselben Oeffnungen eingeführte Eisenfeilspähne verbrennen am Ausgange des Ofens mit dem hellsten Glanze.

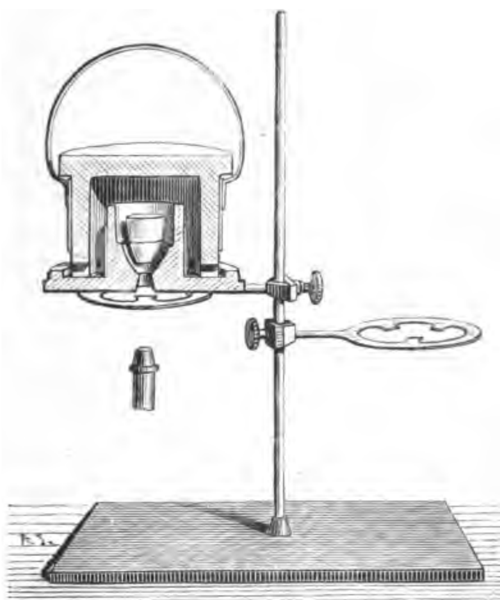


Fig. 16.
Ofen von Leclerc und Forquignon.

104. — Ofen von Leclerc und Forquignon. — Im Jahre 1872 haben A. Leclerc und Forquignon im Laboratorium hiesiger Station einen kleinen Apparat zusammengestellt, indem sie das Schlösing'sche Löthrohr mit einem Ofen mit doppelten Wandungen

nach Goor, (Fig. 16) verbanden und welcher gestattet, in 5 bis 6 Minuten einen kleinen Platin- oder Porcellantiegel von 7 bis 8 Cc. auf 1600 bis 1800° zu erhitzen.

Der aus der Verbindung dieser beiden Apparate hervorgegangene Ofen hat das Bemerkenswerthe, dass seine Construction ungemein einfach ist und dass die kleinen Dimensionen desselben gestatten, das gewöhnliche Löthrohr und einen ganz kleinen Handblasebalg anwenden zu können. Die Temperatur steigt so schnell, dass man einige Gramme Kupfer oder Gusseisen zum Schmelzen bringen kann, ehe sich der Ofen äusserlich erwärmt.

Nachdem man die Kappe des gewöhnlichen Laboratoriumlöthrohrs abgenommen, setzt man an Stelle derselben das Luftzuführungsrohr ein, welches so gebogen ist, dass das Löthrohr horizontal unter den auf einen Metallring stehenden Ofen zu liegen kommt. Dann bläst man ein wenig, während man die Luftlöcher verschliesst, brennt an und erhitzt den Porcellantiegel einige Augenblicke in der russenden Flamme. Jetzt kann man stärker blasen, die Luftlöcher öffnen, und den Ofen mit seiner Haube bedecken. Das Gas darf nicht zu den unteren Oeffnungen des Ofens herausbrennen; übrigens kann man wie beim Schlösing'schen Apparat, den Gang der Verbrennung verfolgen, indem man das erste Mal, wenn man sich des kleinen Apparates bedient, die Färbung einer Kupferplatte beobachtet.

Will man bei höheren Temperaturen, als der Schmelzung des Kupfers oder Goldes entspricht, arbeiten, so ist es zweckmässig, an Stelle des Platindreiecks drei Keile von Magnesia oder drei Stückchen Pfeifenrohr anzuwenden, welche man in den inneren Ofen einführt und die durch den Metallcylinder gehalten werden, der den Ofen umgiebt.

II. Kapitel.

Analyse des Ackerbodens, der Bodenverbesserungsmittel und des Wassers.

Die Probenahme. — Mechanische Analyse. — Chemisch-physikalische Analyse. — Chemische Analyse des Ackerbodens. — Analyse des Thones und des in Säuren unlöslichen Theiles des Ackerbodens. — Untersuchung der Kalksteine. — Vollständige Analyse eines Kalksteines. — Untersuchung des Düngerkalkes. — Analyse des Scheideschlammes der Zuckerfabriken, des Mergels, des Gypses. — Aufsuchung der der Fruchtbarkeit eines Bodens schädlichen Stoffe. — Analyse der Wässer. — Vorläufige Untersuchung. — Vollständige Analyse. — Bestimmung der Härte.

I. Die Probenahme.

105. — **Wichtigkeit der Bodenuntersuchung.** — So lange man den Boden einfach als den Träger der Pflanzen ansah, wurde die chemische Untersuchung des Ackerbodens sehr vernachlässigt, weil man einzig und allein dessen physikalischen Eigenschaften einen wichtigen Einfluss auf die Vegetation zuschrieb. Heute wird wohl Niemand mehr leugnen, dass die chemische Natur des Bodens die Pflanzenproduktion, d. h. die Ernten beeinflusst, spielt doch die chemische Natur des Bodens in allen Fällen eine deutlich wahr zunehmende, in gewissen Fällen sogar eine entscheidende Rolle.

Ohne Zweifel üben auch die physikalischen Eigenschaften einen beträchtlichen Einfluss auf die Entwickelung der Pflanzen aus, aber sie allein können uns keine genügende Kenntniss einer Erde und ihrer Beziehungen zu den Ernten verschaffen. Wenn nun zwar auch die chemische Analyse des Ackerbodens nicht im Stande ist, alle Fragen zu lösen, die man an sie in landwirthschaftlicher Beziehung richten kann, so ist doch nicht zu verkennen, dass dieselbe, wenn sie nach bestimmten, feststehenden Grundsätzen ausgeführt wird, unsere Kennt-

niss eines Bodens wesentlich befördert und eine Anzahl Fragen aufklärt, die ohne die chemische Analyse vollständig dunkel geblieben wären. So kann dieselbe uns mit grossem Nutzen, z. B. bei Aufklärung folgender Punkte dienen:

1. Relative Menge der löslichen Pflanzennährstoffe und Zusammensetzung der Reservestoffe;
2. Feststellung der in einem gegebenen Boden fehlenden Pflanzennährstoffe; Natur der zuzuführenden Dünge- und Bodenverbesserungsmittel;
3. Ursachen der künftigen Unfruchtbarkeit eines Bodens, in absoluter Beziehung oder in Bezug auf diese oder jene Ernte.

106. — **Die anzuwendenden Methoden.** — Der Chemiker, welchen man zur Beurtheilung eines Ackerbodens zu Rathe zieht, muss dreierlei Methoden anwenden, deren Gesammtresultate dem Landwirthe genügende Aufklärung über den landwirthschaftlichen Werth eines Ackerbodens verschaffen können:

1. Die mechanische Analyse,
2. Die chemisch-physikalische Analyse des Ackerbodens,
3. Die chemische Analyse der Feinerde.

Das Studium der Absorptionskraft, der physikalischen Eigenschaften, der Wasseraufsaugung, der Verdampfung u. s. w. vervollständigen die Untersuchung eines Bodens in nützlicher Weise; leider sind diese Bestimmungen mit grossen Schwierigkeiten verbunden und die ausführliche Besprechung der hierzu üblichen Methoden würde uns hier zu weit führen.

107. — **Die Probenahme.** — Wie bei allen agriculturchemischen Analysen, so ist auch bei der Bodenanalyse einer der wichtigsten Punkte die Probenahme. Ich beginne demnach mit der Beschreibung der hierbei zu berücksichtigenden Vorsichtsmassregeln und theile hier wörtlich die Instruction mit, welche von der landwirthschaftlichen Versuchsstation Nancy zu diesem Zwecke veröffentlicht worden ist.

1. Probenahme.

Wir müssen hierbei zwei Fälle unterscheiden: 1. homogene Böden, 2. sehr ungleichmässige, ihrem Aussehen und ihrer Zusammensetzung nach sehr verschiedene Böden.

1. Sobald ein Ackerboden, was seine geologische Constitution, seine Fruchtbarkeit oder seine physikalischen Eigenschaften anbelangt, eine grosse Unregelmässigkeit zeigt, so ist es gut, wenn es

sich um eine vollständige Untersuchung handelt, in jedem der verschiedenen Theile besondere Proben zu nehmen, und zwar unter Befolgung der weiter unten angegebenen Vorsichtsmassregeln.

2. Ist dagegen der Boden homogen und gehört das ganze Feld derselben geologischen Bildung an, so genügt es, eine mittlere Probe zu entnehmen, unter Einhaltung folgender Bestimmungen:

Man beginnt damit das Feld, je nach seiner Gestalt, durch diagonale oder transversale Linien abzutheilen. Unter den Bedingungen, welche man gewöhnlich in Bezug auf Homogeneïtät antrifft (Kalk-, Granit-, Thon-, Sandboden), genügt es, per Hektar ungefähr 15 Punkte zur Probenahme auszuwählen. Sind dieselben bestimmt, so reinigt man mit Hülfe eines Grabscheites den Boden und befreit ihn von allen zufällig vorhandenen Abfällen, z. B. trockne Blätter, Holzstücke, ferner fremde Körper jeder Art, als Trümmer von Thon-, Eisengeschirren u. s. w. Hat man den Platz auf einer Oberfläche von 50 bis 60 Quadratcentim. gereinigt, so gräbt man ein Loch mit möglichst vertikalen Wänden, indem man die losgegrabene Erde herauswirft. Die Länge des Loches muss ungefähr 40 Centim. betragen, die Breite hängt von der des Instrumentes ab, dessen man sich zum Graben bedient, und was die Tiefe anbelangt, so dringt man so weit ein, als gewöhnlich geackert wird, da der Ackerboden nur aus der Schicht besteht, welche von dem Pfluge bearbeitet wird und derselbe bei der Probenahme nicht mit der Erde des Untergrundes gemischt werden darf. Hat man das Loch genügend gereinigt, so schneidet man mit dem Grabscheite mehrere vertikale, parallele Schnitte ab, welche zusammen ungefähr 4 bis 5 Kilogr. Erde liefern und welche man auf ein bereit gehaltenes Tuch ausbreitet.

Diese Probenahme erstreckt man auf so viel Punkte, als man glaubt, nöthig zu haben, damit die Probe die mittlere Zusammensetzung des Feldes repräsentire. Die Einzelproben werden auf dem Tuche mit Hülfe des Grabscheites durchgemischt und dann zwei mittlere Proben genommen, jede von 4 bis 5 Kilogr.

Eine dieser Proben wird sofort in Glasflaschen oder in irdene Töpfe gebracht, gut verkorkt und etikettirt. Die andere Probe wird an der Sonne oder auf der Sohle eines Backofens getrocknet und nach beendigter Trocknung ebenfalls in Gefässe gefüllt. Während man das Mischen der Einzelproben vornimmt, liest man alle Steine, deren Volum die Grösse einer Nuss überschreiten, heraus, notirt ihre ungefähre Zahl für eine gegebene Bodenmenge, ihre

Grösse und ihre geologische und chemische Natur (Kalkstein, Kiesel u. s. w.).

Dann entnimmt man in gleicher Weise, unter Einhaltung der gegebenen Vorsichtsmassregeln, die Proben des Untergrundes, indem man sich der zur Probenahme des Bodens gegrabenen Löcher bedient. Von der Natur, dem Ansehen und der Lagerung der Schichten hängt die Tiefe ab, bis zu welcher man den Untergrund aushebt. Gewöhnlich genügt eine der Dicke des Ackerbodens gleiche Schicht. Einen guten Anhalt bietet auch die Tiefe, bis zu welcher die Wurzeln der in dem fraglichen Terrain geernteten Pflanzen eindringen.

Handelt es sich um Waldböden, so muss der Untergrund bis zur Tiefe von 40 bis 50 Cm. unter dem Niveau des Bodens entnommen werden. Einige Uebung und Erfahrung leitet am besten bei diesen Operationen. —

2. Prüfung der allgemeinen Beschaffenheit des Bodens; allgemeine Angaben, welche man am Platze sammeln muss.

I. — Geologische Natur des Bodens. — Charakteristische Fossilien und Felsarten.

II. — Natur der tieferen Schichten (1.50 bis 2 M. unter der Oberfläche). Diese Angaben erhält man theils durch Besichtigung eines vorhandenen Einschnittes, theils durch eine besondere Nachgrabung. Es ist ferner sehr nützlich, einen Längs- und Querschnitt des Terrains zu besitzen.

III. — Mittlere Höhe über dem Meeresspiegel.

IV. — Lage des Feldes und der einzelnen Beete in Bezug auf die Himmelsrichtung.

V. — Natürliches Gefälle des Bodens mit Angabe der Himmelsrichtung.

VI. — Ist das Feld drainirt und wenn dies der Fall, in welcher Weise (Drainröhren, Steine u. s. w.).

VII. — Wird das Feld bewässert oder kann es bewässert werden.

VIII. — Angabe der Natur des Wassers (kalk-, kieselsäure-, gypshaltig).

IX. — Mittlere Tiefe, bis zu welcher der Pflug eindringt.

X. — Physikalische Beschaffenheit (Kiesel, Steine, feuchtes, trocknes Terrain, schwarze, weisse Farbe u. s. w.).

XI. — Wenn möglich, Angabe der Höhe des Grundwassers,

d. h. die Tiefe, bei welcher man das Grundwasser bei mittlerem Stande antrifft.

XII. — Meteorologische Angaben. — Zahl der jährlichen Regentage und der Regenhöhe. — Mittlere Temperatur, Maximum und Minimum. — Häufigkeit der Gewitter. — Richtung der Winde. — Ist das Feld geschützt oder nicht?

XIII. — Menge und Art der Düngung, welche das Feld während der Rotation erhalten hat.

XIV. — Art der Fruchtfolge. — Natur und Aufeinanderfolge der Ernten. — Mittlerer Ertrag. —

Alle anderen statistischen Angaben, welche man in Erfahrung bringen kann, können in gewissen Fällen nützlich sein, z. B. charakteristische Pflanzen, Vorhandensein von Eisenerzen, Mergel — Kommunicationsmittel — Entfernung von der Eisenbahn. —

II. Mechanische Bodenanalyse.

108. — Zubereitung der Erde. — Wir haben oben gesehen, dass wir zwei mittlere Proben besitzen, von denen die eine sofort in ein gut verschlossenes Gefäss gebracht und so expedirt, die andere dagegen vorher an der Luft oder auf der nicht zu heissen Sohle eines Backofens getrocknet worden ist. Die Entnahme einer doppelten Probe hat den Zweck, dem Chemiker einen Theil des Erdbodens in dem Zustande zu überliefern, in welchem sich derselbe im Augenblicke der Probenahme auf dem Felde befand, d. h. mit seinem Gehalte an Wasser, und ihn anderntheils in den Besitz einer Probe zu bringen, welche durch Trocknen von Schimmelpilzen und anderen Parasiten befreit ist, welche sich bei längerem Aufbewahren entwickeln könnten. Ehe man irgend welche Operation mit den Erdproben vornimmt, muss man in 100 bis 150 Gr. der nicht getrockneten Erde den Wassergehalt durch Trocknen bei 150° bestimmen.

Der Rest der ersten Probe wird auf einen Tisch ausgebreitet und folgendermassen behandelt: Man zerbröckelt die Erde mit der Hand, was sich sehr leicht ausführen lässt, sobald die Erde einen gewissen Feuchtigkeitsgrad besitzt, den die Erfahrung bald zu beurtheilen lehrt. Ist dieselbe zu feucht, so klebt sie zu Klumpen zusammen, ist sie dagegen zu trocken, so bildet sie mehr oder weniger harte Krusten, welche sich schwer zerbröckeln lassen. Im

ersten Falle lässt man einige Zeit an der Luft trocknen, im zweiten befeuchtet man dieselbe ein wenig mit Hülfe der Spritzflasche und erreicht so leicht den erwünschten Feuchtigkeitsgrad, welcher das Zerreiben mit der Hand möglich macht. Nach dem genügenden Zerreiben lässt man den Ackerboden unter wiederholtem Durchmischen an der Luft trocknen und schreitet, sobald derselbe lufttrocken geworden, zu folgenden Bestimmungen:

109. — **Bestimmung des Volumgewichtes.** — Es ist immer nützlich, das Gewicht eines Liters leicht geklopfter Erde, d. h. ihr scheinbares specifisches Gewicht zu bestimmen. Hierzu schüttet man die lufttrockne Erde, unter leichtem Klopfen gegen den Tisch, in ein würfelförmiges Metallgefäss von 10 Cm. innerer Weite, füllt genau bis zum Rande, bringt auf die Waage, tarirt, leert das Gefäss aus und wägt abermals. Man erfährt so das Gewicht eines Liters Erde, welches je nach der geologischen und chemischen Beschaffenheit derselben sehr beträchtlich (550 bis 1600 Gr.) schwankt. Es dient uns diese Zahl zur Bestimmung des Gewichtes der Ackerkrume, in welcher die Pflanzen ihre Nahrung schöpfen. Setzen wir voraus, ein Liter wöge 1200 Gr. und die Ackerkrume hätte eine Tiefe von 20 Cm., so ist ihr Volumen gleich 10000 M. $\times$ 0.20 = 2000 Cubm. und das Gewicht der Ackerkrume demnach 2000 $\times$ 1200 = 2.400.000 Kilgr. = 2400 Tonnen. Kennt man ferner den Procentgehalt der Erde an Kali, Phosphorsäure u. s. w., so ist es leicht, die Gewichtsmenge jedes dieser Elemente per Hektar zu berechnen.

110. — **Trennung der Bodenbestandtheile nach ihrer Grösse.** — Unter Voraussetzung sonst gleicher Verhältnisse ist ein Ackerboden um so fruchtbarer, je vollkommner die physikalische Vertheilung der in demselben enthaltenen Nährstoffe ist (Kali, Kalk, Stickstoff, Phosphorsäure). Es ist demnach von besonderer Wichtigkeit, die relative Menge der vorhandenen Steine, Gesteinstrümmer, Erdpartikelchen verschiedener Grösse zu bestimmen. Hierzu verfährt man folgendermassen:

Man wägt 1 Kilgr. lufttrockne Erde und zerlegt dieselbe mit Hülfe verschieden grosser Siebe in folgende vier Nummern:

1. Erde, welche durch das Sieb Nr. 1 geht (Feinerde)[1]).

---

[1]) Die Siebe, welche ich anwende, besitzen folgende Maschenweite:

Sieb 1 . . . . 0.001 M.
Sieb 2 . . . . 0.003 -
Sieb 3 . . . . 0.005 -

Das auf 3 Zurückbleibende wird als Steine bezeichnet.

2. Erde, welche durch das Sieb Nr. 2 geht (Mittelfeinerde).
3. „ „ „ „ „ Nr. 3 geht (Gesteinstrümmer).
4. „ „ auf dem Siebe Nr. 3 zurückbleibt (Steine).

Zur chemischen Untersuchung verwendet man stets die sogenannte Feinerde (Nr. 1).

Man notirt sorgfältig das Gewicht jeder dieser vier Abtheilungen und erhält durch diese Zahlen schon werthvolle Angaben über die physikalische Beschaffenheit der Erde. Hat man diese Trennung vorgenommen, so kann man jetzt mit Hülfe eines in Salpetersäure getauchten Glasstabes schnell die Gewichtsmengen von Kalksteinen und Kieselsteinen bestimmen, welche auf dem Siebe Nr. 3 zurückgeblieben; man hat hierzu nur nöthig, jeden der Steine mit dem Glasstabe zu berühren und die, welche aufbrausen, von denen zu trennen, welche durch die Säure nicht angegriffen werden und beide Abtheilungen zu wägen. Führt man dieselbe Operation mit den durch das Sieb 3 gegangenen Gesteinstrümmern aus, so erfährt man die Procente an Kalksteinen, welche dieselben enthalten. Da dieselben aber nur von sehr kleinem Volum sind, so würde diese Operation sehr lange dauern; man erreicht demnach den gleichen Zweck schneller, indem man 50 Gr. der Abtheilung 3 mit Säure bis zur Beendigung des Aufbrausens behandelt, decantirt, den Rückstand wäscht, trocknet und wägt. Durch Differenz erfährt man dann die Menge der Kalksteine.

III. Die physikalisch-chemische Analyse des Ackerbodens.

111. — **Unvollkommenheit der jetzt üblichen Methoden.** — Die physikalisch-chemische Analyse gehört zu den wichtigsten Bestimmungen, welche man vornehmen muss in Bezug auf die dem Landwirthe über die Natur des Ackerbodens zu gebenden Aufschlüsse. Eine grosse Anzahl von Methoden ist zu diesem Zwecke vorgeschlagen worden; diejenige allein, welche wir hier beschreiben wollen, liefert genaue Resultate. Alle jetzt üblichen Methoden geben insofern irrige Angaben, als sie die genaue Trennung des Sandes vom Thone nicht gestatten, da das Abschlämmen, worauf alle früheren Verfahren beruhen, ein veränderliches, aber immer ziemlich beträchtliches Gewicht feinen Sandes oder feinvertheilten kohlensauren Kalkes, irrthümlicherweise als Thon ansehen lässt.

Die nach Th. Schlösing's Angaben ausgeführte physikalisch-chemische Analyse liefert dagegen höchst werthvolle Aufschlüsse

über die Constitution des Ackerbodens, denn sie hat allen anderen sogenannten mechanischen Analysen gegenüber den grossen Vortheil, den genauen Gehalt einer Erde an Thon und Sand kennen zu lehren; sie vermeidet eine Verwechselung des sehr feinen Sandes und des Thones, deren physikalische Eigenschaften sich so ähneln, die aber in chemischer Beziehung so wesentlich verschieden sind. Dies erklärt auch, warum man zu so verschiedenen Resultaten kommt, wenn man irgend einen Boden nach beiden Methoden untersucht. Schlösing hat bis jetzt keinen Ackerboden angetroffen, mag er noch so thonig erscheinen, welcher mehr als 25 bis 30 Gewichtsprocente Thon enthält. Er hat ferner beobachtet, und ich habe oft Gelegenheit gehabt, es zu bestätigen, dass 5 bis 10 % Thon im Gemisch mit organischen Substanzen hinreichen, einer Erde genügenden Zusammenhang zu geben, um sie als wahren Letten erscheinen zu lassen. Die von verschiedenen Autoren angegebenen Thonmengen (40, 50 und 60 %), welche sie bei Anwendung der Schlämmmethode erhalten haben, sind irrig. Der feine Sand, welcher sich mit dem Thone absetzt, verursacht, dass man durch die gewöhnlichen Schlämmmethoden zu hohe Zahlen findet. Man findet in fruchtbaren, in Cultur befindlichen Böden häufig 4, 5 auch 10 % Thon, selten 15, noch seltener 20 und nie mehr als 30 % Thon.

112. — **Schlösing's Methode.** — Dieselbe hat den Zweck, folgende Körper direct und durch Wägung zu bestimmen:

1. den in Säuren unlöslichen Sand;
2. den Thon;
3. die Humussubstanzen (Matière noire);
4. durch Differenz den kohlensauren Kalk.

113. — **Wichtige Vorsichtsmassregel.** — Zu allen den zu beschreibenden Operationen darf man sich nur des destillirten Wassers bedienen, da die geringsten Spuren von Kalk- und Magnesiasalzen und von Alkalien, in dem zum Schlämmen verwendeten Waschwasser den Thon gewissermassen coaguliren und mit dem Sande ausfällen. Auf der Vernachlässigung dieser Vorsichtsmassregel beruht der hauptsächlichste Fehler der früheren Methoden.

114. — **Bestimmung des Wassers.** — Man wägt 5 oder noch besser 10 Gr. der lufttrockenen Feinerde (Nr. 1 Sieb von 1 Mm. Weite) in einer Porcellan- oder Platinschale ab und trocknet im Oeltrockenschranke oder auf einem bis 150° erhitzten Sandbade bis zwei übereinstimmende Wägungen beweisen, dass alles Wasser

entwichen ist. Man notirt den Gewichtsverlust, welcher dem Wassergehalte der Erde entspricht.

115. — **Bestimmung des Kalkes und des Sandes.** — Man wägt ein zweites Mal 10 Gr. Feinerde, welche aber nicht im Trockenschranke getrocknet worden ist, und rührt dieselbe in einer Porcellanschale durch Aufspritzen kleiner, mit der Pipette zugesetzter Mengen destillirten Wassers zu einem steifen Teige an. Dann setzt man nach und nach mehr Wasser zu und zertheilt den Teig vollständig, indem man denselben mit Hülfe des Zeigefingers gegen die Wandungen der Schale drückt. Die mechanische Zertheilung muss um so sorgfältiger geschehen, je ärmer die Erde an Kalk ist, da der spätere Zusatz der Säure zu einem Boden, welcher eine ziemliche Menge Kalk mit dem Thone vermischt enthält, die vollständige Zertheilung der Erdpartikelchen bewirkt, selbst wenn dieselbe durch die mechanische Aufbereitung nicht vollständig erreicht worden wäre. Man decantirt nach und nach die Flüssigkeit unter Zusatz von destillirtem Wasser, bis die ganze Menge der Erde zertheilt und abgeschlämmt worden ist, wobei man jedoch die Anwendung zu grosser Wassermengen vermeidet. Die Gesammtmenge der von diesem Theile der Operation herrührenden Flüssigkeit darf $^1/_5$ oder $^1/_4$ Liter nicht übersteigen. Hat man dieselbe in einem Becherglase von 250 Cc. vereinigt, so setzt man tropfenweise Salpetersäure oder Salzsäure zu, bis der kohlensaure Kalk vollständig aufgelöst worden ist. Handelt es sich um einen mittelreichen Boden, so geht die Zersetzung in der Kälte von Statten, hat man dagegen mit stark kalkhaltigen Böden, z. B. die der Champagne, zu thun, so empfiehlt es sich, auf dem Sandbade schwach zu erhitzen und jedesmal zu warten, bis die Kohlensäureentwickelung aufgehört hat, bevor man neue Mengen Säure zusetzt. Jedenfalls muss die Flüssigkeit nach mehrmaligem Umrühren noch deutlich sauer sein. Der Zweck dieser Operation ist die Auflösung des Kalkes, die Zersetzung seiner Verbindung mit dem Thone und den Humussubstanzen. Dann lässt man die Flüssigkeit sich klären, was ungefähr $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde erfordert, decantirt, bringt schliesslich den ganzen Rückstand auf ein Filter und wäscht mit destillirtem Wasser so lange aus, bis das Filtrat mit oxalsaurem Ammoniak keine Spur Kalk anzeigt. Enthält der Boden mehr als 4 bis 5 % kohlensauren Kalk, so kann man denselben durch Differenz bestimmen; erreicht jedoch der Kalkgehalt diese Grenze nicht, so empfiehlt es sich, in dem Filtrate eine directe Bestimmung des Kalkes vorzunehmen.

Kehren wir zu dem auf dem Filter befindlichen unlöslichen Rückstand zurück. Man durchstösst das Filter, wäscht den Sand und Thon mit Hülfe der Spritzflasche in das Viertelliterglas, welches man schon gebraucht hat und setzt $\frac{1}{2}$ Gr. Aetzkali oder 2 bis 3 Cc. Ammoniak zu. Man rührt öfters um und lässt 4 bis 5 Stunden einwirken, wodurch man die dem Thone anhaftenden Humussubstanzen in Lösung bringt. Nach 5 Stunden ist die Lösung vollständig, wenn man nicht zu viel Wasser zum Loslösen der Erde vom Filter verwendet hat. Dann füllt man das Glas mit destillirtem Wasser an, rührt energisch um, lässt während 24 Stunden stehen und decantirt dann die überstehende Flüssigkeit mit Hülfe eines Hebers in ein Gefäss von $1\frac{1}{2}$ Liter, ersetzt die abgezogene Flüssigkeit durch Wasser, rührt um und lässt wieder 24 Stunden stehen. Hat man dieses Auswaschen unter Beobachtung der nöthigen Vorsichtsmassregeln 4, 5, 6 mal wiederholt, bis die überstehende Flüssigkeit vollkommen klar ist, so hat man in dem Gefässe von $1\frac{1}{2}$ Liter den gesammten Thon und die in Kali gelöste Humussubstanz. In dem kleineren Becherglase bleibt ein Gemisch von Sand verschiedener Feinheit zurück, welches man mit Hülfe der bei der mechanischen Erdanalyse üblichen Schlämmmethode in gröberen und feineren Sand zerlegen kann.

Ich empfehle hierzu besonders den von Wolf[1]) angegebenen Apparat, welcher aus fünf übereinander gestellten Sieben besteht, deren Maschen 1.0 — 0.5 — 0.25 — 0.1 und die feinsten weniger als 0.1 Mm. Weite haben. Eine vertikale Axe, welche ein sehr gut disponirtes System von Bürsten trägt, gestattet die schnelle Trennung der oben angegebenen Feinheitssorten.

116. — Bestimmung des Thones. — Was die in das grosse Gefäss abgehobene Flüssigkeit anbelangt, so kommt es oft vor, dass sich der Thon infolge des zum Auflösen der Humussubstanz zugesetzten Kalis sofort abscheidet, es ist aber noch besser, die vollständige „Coagulation" des Thones zu befördern, indem man der Flüssigkeit, je nach der angewendeten Menge Erde, 5 bis 10 Gr. Chlorkalium zusetzt. Die Humussubstanz allein bleibt dann in Lösung, während sich der Thon auf dem Boden absetzt. Hat sich die Flüssigkeit vollständig geklärt, so hebt man den grössten Theil derselben ab, decantirt durch ein Filter, bringt schliesslich die gesammte Thonmenge auf dasselbe und wäscht mit destillirtem Wasser so lange, bis die aufgebrachte Flüssigkeit zu filtriren ver-

[1]) Construirt vom Mechanikus Huggershoff in Leipzig.

weigert. Es ist dies ein Beweis, dass der Thon in Folge der Abwesenheit eines in Lösung befindlichen Salzes seinen früheren Zustand wieder angenommen hat. In diesem Zustande klebt der Thon an dem Filter und man kann die überstehende, klare Flüssigkeit ohne Verlust abheben. Jetzt breitet man das Filter aus, trocknet es mit Vorsicht zwischen einigen Blättern Filtrirpapier und kann dann fast die gesammte Menge Thon vom Filter loslösen. Man bringt denselben in eine tarirte Platinschale, trocknet im Trockenschranke bei 150° bis zu constantem Gewicht, wägt und erhält auf diese Weise das Gewicht des wasserfreien Thones. Hat man den Thon nicht vollständig vom Filter loslösen können, so äschert man dasselbe ein und fügt den Glührückstand dem oben erhaltenen Gewichte hinzu (s. § 128 die zur Analyse des Thones gebrauchten Trennungsmethoden).

117. — **Bestimmung der Humussubstanzen.** — Zu der vom Thone getrennten, stark gefärbten Flüssigkeit setzt man Essigsäure bis zur deutlich sauren Reaction, kocht auf, um die Kohlensäure zu vertreiben, fällt mit essigsaurem Blei, bis die überstehende Flüssigkeit vollständig farblos ist, lässt absetzen, filtrirt durch Decantation, wäscht aus, trocknet das Filter, löst die Humussubstanz vom Filter los, trocknet bei 100° und wägt. Da die braune, organische Substanz ausser dem Blei immer eine gewisse Menge Mineralsubstanzen enthält, so äschert man dieselbe nach dem Wägen ein und zieht die Asche von dem ursprünglichen Gewichte ab. Wir besprechen weiter unten die Analyse der so isolirten organischen Substanz. (Matière noire.)

IV. Die chemische Analyse des Ackerbodens.

118. — **Die zu bestimmenden Elemente.** — Die physikalisch-chemische Analyse genügt nicht, um über die Zusammensetzung eines Ackerbodens, seinen Gehalt an assimilirbaren Pflanzennährstoffen und seine Reserve an unorganischen Elementen Aufklärung zu verschaffen. Die Bestimmung dieser verschiedenen, die Fruchtbarkeit eines Bodens bedingenden Factoren erfordert eine Anzahl specieller Bestimmungen, zu denen wir uns jetzt wenden wollen. Wir geben zunächst eine Aufzählung der an hiesiger Versuchsstation bei Bodenanalysen gewöhnlich ausgeführten Bestimmungen, welche genügende Auskunft über die Zusammensetzung eines Ackerbodens liefern und uns hieraus gewisse Schlüsse ziehen lassen

in Bezug auf die Substanzen, welche man demselben als Dünge- oder Bodenverbesserungsmittel zuführen muss:

1. Humussubstanz und ihr Gehalt an Mineralsubstanzen, besonders an Phosphorsäure;
2. Gesammtphosphorsäure;
3. Kali;
4. Kalk;
5. Magnesia;
6. Eisenoxyd und Thonerde;
7. Chlor;
8. Schwefelsäure;
9. Salpetersäure;
10. Ammoniak;
11. Gesammtstickstoff.

Eine chemisch-physikalische Analyse, die Bestimmung der Humussubstanz, die der Gesammtphosphorsäure und des assimilirbaren Theils, die Bestimmung des Kali's, des Kalkes, der Magnesia und des Stickstoffes genügen in den meisten Fällen, um den Landwirth über den Reichthum seiner Erde aufzuklären. Die Menge des als Salpetersäure und als Ammoniak vorhandenen Stickstoffs ist gewöhnlich sehr gering.

In chemischer Beziehung hängt die Fruchtbarkeit eines Bodens von zwei Grundbedingungen ab: 1. seinem Reichthum an assimilirbaren Pflanzennährstoffen, 2. seinem Reichthum an nach und nach, durch den Einfluss der Luft, der Sonne, des Wassers, der Bodenbearbeitung, assimilirbar werdenden Mineralsubstanzen, welche Liebig mit Recht die Bodenreserve genannt hat.

Es ist demnach wichtig, die unmittelbar assimilirbaren Mineralsubstanzen, soweit es der gegenwärtige Stand der analytischen Chemie gestattet, von den die Reserve bildenden Stoffen zu unterscheiden, auf welche der Landwirth für die nächsten Ernten nicht rechnen kann. Eine Erdanalyse, bei welcher die zur Untersuchung von Felsarten und anderen Mineralien gebräuchlichen Methoden angewendet worden sind, ohne der Assimilirbarkeit der Bodenelemente Rechnung zu tragen, hat für den Landwirth nur ein untergeordnetes Interesse. Kann dagegen der Chemiker den Landwirth annähernd über die Menge an Phosphorsäure, Kali, Kalk und Magnesia aufklären, welche gegenwärtig zur Verfügung der Pflanzen stehen, so wird er demselben einen grossen Dienst erweisen und ihm gestatten, die Dünge- und Bodenverbesserungsmittel zweckmässig auswählen zu können. Ich möchte daher vor Allem die jungen Chemiker, welche anfangen, die chemische Analyse auf die landwirthschaftlich wichtigen Stoffe anzuwenden, auf diese Richtung, welche bei der Bodenanalyse massgebend ist, aufmerksam machen und welche so sehr von der leider noch so häufig befolgten abweicht.

Zur Kenntniss der chemischen Constitution eines Bodens, auf-

gefasst, wie wir soeben entwickelt haben, sind demnach folgende Bestimmungen erforderlich:

1. Physikalisch-chemische Bodenanalyse;
2. Bestimmung der Gesammtphosphorsäure;
3. Bestimmung der mit der Humussubstanz verbundenen Phosphorsäure;
4. Bestimmung des Kalkes;
5. des Kalis;
6. der Magnesia;
7. des Stickstoffs in seinen drei Verbindungsformen.

Bezüglich der physikalisch-chemischen Analyse verweisen wir auf das oben Gesagte (S. 104) und wenden uns jetzt zur Bestimmung der einzelnen Bodenelemente.

119. — **Bestimmung der Gesammtphosphorsäure.** — Man wägt 100 Gr. Feinerde ab, bringt sie in eine Kochflasche von böhmischem Glase mit geneigten Wänden und setzt vorsichtig nach und nach kleine Mengen Salpetersäure zu. Ist die Erde sehr kalkhaltig, so empfiehlt es sich, die Erde vor dem Säurezusatz mit Wasser zu befeuchten, nur sehr geringe Mengen Säure auf einmal zuzusetzen und jedesmal zu warten, bis das Aufbrausen nachgelassen hat. Hat man eine genügende Menge Salpetersäure zugesetzt, um die Erde vollständig zu bedecken, so erwärmt man gelinde auf dem Sandbade während zweier Stunden, jedenfalls lange genug, bis die Entwickelung der Dämpfe von Untersalpetersäure nachgelassen hat, was die vollständige Zersetzung der organischen Substanz beweist. Bei der Analyse eines an organischen Substanzen sehr reichen Bodens wäre es besser, die Erde vor dem Behandeln mit Säure zu glühen, es ist aber zu berücksichtigen, dass durch das Glühen leicht ein Theil der im Boden ursprünglich in einem in Säure löslichen Zustande vorhandenen Phosphorsäure unlöslich werden kann. Ist die überstehende Flüssigkeit klar geworden, so decantirt man dieselbe vorsichtig ab, giesst etwas Wasser auf den Rückstand, filtrirt, wäscht aus bis das Filtrat farblos abläuft und verdünnt die saure Lösung bis auf 1 Liter. Dann misst man genau 200 Cc. der Lösung ab, welche die an Kalk, an Thonerde, an Eisenoxyd und manchmal an Alkalien gebundene Phosphorsäure enthält, concentrirt sie in einer Platinschale auf dem Sandbade bis auf 40 bis 50 Cc., bringt die Flüssigkeit in ein Becherglas mit flachem Boden und spült mit destillirtem Wasser nach. Das Gesammtvolum darf 70 bis 80 Cc. nicht übersteigen.

Zu dieser concentrirten, auf höchstens 70° erwärmten Flüssig-

keit giesst man einen Ueberschuss von Molybdänlösung (s. § 67), erhitzt gelinde auf dem Sandbade und bald setzt sich der Niederschlag von Phospho-Molybdänsäure ab. Man decantirt durch ein Filter, ohne den Niederschlag aufzurühren, concentrirt das Filtrat ein wenig und setzt eine neue Menge molybdänsaures Ammoniak zu; manchmal ist nämlich die Phosphorsäure durch die erste Fällung noch nicht vollständig ausgefällt, obgleich man der Meinung gewesen, einen Ueberschuss des Reagens zugesetzt zu haben. Es empfiehlt sich, sogar die zweite Flüssigkeit nochmals in angegebener Weise zu prüfen. Dann vereinigt man sämmtliche Niederschläge auf ein und dasselbe Filter, wäscht vollständig mit verdünnter Molybdänlösung aus, löst den Rückstand in heissem Ammoniak, setzt ein wenig Wasser zu, filtrirt nochmals durch das Filter, um die letzten Spuren der Phosphomolybdänsäure aufzulösen, wäscht mit ammoniakhaltigem Wasser nach und sättigt die Lösung fast vollständig mit Salzsäure. Das Volumen der Flüssigkeit darf 100 bis 150 Cc. nicht überschreiten. Zu der klaren Flüssigkeit giesst man einen geringen Ueberschuss von Magnesiamixtur, rührt um und lässt den Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniakmagnesia absetzen. Dann filtrirt man denselben, wäscht ihn bis zum Verschwinden der Chlorreaction aus, trocknet das Filter und glüht in einem vorher tarirten Platintiegel. Ist die Kohle des Filters nicht vollständig verbrannt und der Rückstand demnach nicht vollkommen weiss, so befeuchtet man mit einigen Tropfen reiner Salpetersäure, vertreibt die Säure durch Erwärmen und glüht auf's Neue im Gebläse. Man wägt und erfährt so durch die Gewichtszunahme die Menge an pyrophosphorsaurer Magnesia, welche, mit 64 multiplicirt, die in 20 Gr. Erde enthaltene Menge Phosphorsäure ergiebt. Durch Multiplication der gefundenen Zahl mit 5 erfährt man das im untersuchten Boden enthaltene Gewicht an Phosphorsäure in Procenten.

120. — **Bestimmung der mit der organischen Substanz verbundenen Phosphorsäure.** — Die Bestimmung der mit der organischen Substanz des Bodens verbundenen Phosphorsäure erfordert zwei verschiedene Operationen:

1. directe Bestimmung des Aschengehaltes dieser organischen Substanz;
2. Bestimmung der in dieser Asche enthaltenen Phosphorsäuremenge.

a) Zubereitung der Erde. — Man wägt ungefähr 300 Gr. lufttrockene Feinerde ab, bringt sie in einen Trichter, der bequem ½ Liter fasst und welchen man durch einen kleinen, mit Glas-

oder Porcellanstücken gefüllten Trichter verschlossen hat. Die Erde muss ein wenig geklopft sein, damit die Flüssigkeit, welche man aufgiesst, nur tropfenweise abläuft, jedoch darf man nicht zu stark klopfen, weil sonst der Trichter verstopft wird. Dann begiesst man die Erde mit Hülfe einer Spritzflasche mit angesäuertem Wasser (10 bis 25 Cc. Salzsäure pro Liter, je nach der Menge des im Boden vorhandenen Kalkes). Enthält die Erde nur Spuren von Kalk, so genügt $^1/_{500}$ Säure, ist sie dagegen sehr reich an Kalk, so verfährt man in der weiter unten angegebenen Weise. Die vom Trichter ablaufende Flüssigkeit ist gewöhnlich durch etwas Eisen schwach gelb gefärbt; sie enthält ferner kleine Mengen von Thonerde, Chlorcalcium und Spuren von Phosphorsäure, welche von der nicht mit der organischen Substanz verbundenen Phosphorsäure herrühren und die wir nicht zu berücksichtigen brauchen, da die Gesammtphosphorsäure bereits bestimmt worden ist. Enthält das Filtrat keinen Kalk mehr, wovon man sich durch Prüfung mit oxalsaurem Ammoniak überzeugt, so wäscht man mit destillirtem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaction aus, um die letzten Spuren Salzsäure zu entfernen. Dann lässt man abtropfen und trocknet die Erde an der Luft, indem man dieselbe in dünner Schicht auf Filtrirpapier oder einer unglasirten Porcellanplatte ausbreitet. Ist die Erde vollständig trocken, so rührt man sie durch ein Mm.-Sieb und erhält so die zur Bestimmung der an die organische Substanz gebundenen Phosphorsäure dienenden Feinerde.

Enthält der Boden mehr, als 8 bis 10 % kohlensauren Kalk, so ist es vorzuziehen, dieselbe nicht im Trichter, sondern in einem Becherglase mit Salzsäure zu behandeln, der man $^1/_{10}$ Wasser zugesetzt hat. Ist dann der gesammte kohlensaure Kalk aufgelöst worden, so bringt man die Erde in den Trichter, wäscht aus und verfährt wie es oben angegeben. Es ist selbstverständlich, dass man, sobald die Erde mehr als 1 % kohlensauren Kalk enthält, die für die organische Substanz und die Phosphorsäure in der ihres Kalkgehaltes befreiten Erde gefundenen Zahlen auf 100 Theile kalkhaltige Erde umrechnen muss.

b) Bestimmung der organischen Substanz. (Matière noire.) — Man wägt 10 Gr. der mit Salzsäure ausgezogenen Feinerde ab, mischt sie, um sie besser zu vertheilen, mit grobem, vorher mit Säure gewaschenen und geglühten Sande und bringt sie in einen mit einigen Glas- oder Porcellanstückchen verschlossenen Trichter. Dann befeuchtet man die Erde mit Ammoniak ($^1/_2$ Ammoniak, $^1/_2$ destillirtes Wasser) und lässt während 3 bis 4 Stunden

digeriren. Das Ammoniak löst die organische Substanz auf, ohne die Kieselsäure anzugreifen, was der Fall wäre, wenn man Kali anwenden wollte. Man verdrängt dann die im Trichter befindliche Lösung durch destillirtes oder durch ammoniakalisches Wasser, wenn die Erde sehr reich an Humus ist und erhält so eine Auflösung der mit Mineralsubstanzen, besonders mit Phosphorsäure verbundenen organischen Substanz. Die ungefähr 20 bis 50 Cc. betragende, mehr oder weniger schwarz gefärbte Flüssigkeit verdampft man in einer tarirten Platinschale zur Trockne und erfährt durch Wägung die im Boden vorhandene „Matière noire". Dann glüht man und erhält eine röthliche, je nach dem Reichthum des Bodens verschieden grosse Menge Asche, welche man ebenfalls wägt.

Die meisten der Ackerböden sind nicht reich genug an Humussubstanzen, um durch die Behandlung von 10 Gr. eine zur genauen Phosphorsäurebestimmung genügende Menge Asche zu liefern. Da es andererseits sehr langwierig ist, eine grosse Menge Erde vollständig durch Ammoniak zu erschöpfen, so empfiehlt es sich, zur Bestimmung der organischen Substanz zu verfahren, wie wir soeben beschrieben haben, die Phosphorsäurebestimmung aber mit der von der Behandlung von 50, 60 und 100 Gr. Erde hinterbleibenden Asche auszuführen. Da eine gut zubereitete Erdprobe eine sehr homogene Zusammensetzung besitzt, so liegt kein Uebelstand darin, dass man die Bestimmung in zwei Operationen ausführt. Man nimmt 60 bis 80 Gr. mit Salzsäure ausgezogene, lufttrockene Feinerde, behandelt sie mit Ammoniak und laugt die organische Substanz aus, ohne sich darum zu kümmern, ob eine geringe Menge in der Erde zurückbleibt. Man verdampft die Lösung zur Trockne, wägt den Rückstand, glüht, und erhält so Asche genug, um eine genaue Phosphorsäurebestimmung ausführen zu können. In Salpetersäure aufgelöst, behandelt man die Asche mit molybdänsaurem Ammoniak, indem man die bei dieser Bestimmung zu beobachtenden Vorsichtsmassregeln streng innehält und die Phosphorsäure schliesslich als $2\ MgO.\ PO_5$ wägt.

121. — **Bestimmung des Kalkes.** — Man fällt 50 Cc. der salpetersauren Lösung des Bodens (§ 119) mit Ammoniak, wodurch Eisenoxyd und Thonerde niedergeschlagen werden, wäscht aus und wägt das Gemisch der beiden Oxyde, deren Menge übrigens in den meisten Fällen ein nur sehr untergeordnetes Interesse darbietet. Das Filtrat fällt man mit oxalsaurem Ammoniak in feiner Pulverform und lässt die Flüssigkeit stehen. Nach 5 bis 6 Stunden

hat sich der oxalsaure Kalk abgesetzt, man filtrirt, wäscht aus und glüht im Gebläse oder in der Lampe von Leclerc und Forquignon.

122. — **Bestimmung der Magnesia und des Kali's.** — Man nimmt 100 Cc. der salpetersauren Lösung (50 Gr. Erde entsprechend), neutralisirt mit Ammoniak so genau wie möglich, um einen Ueberschuss an Ammoniaksalzen zu vermeiden, trennt das Eisenoxyd und die Thonerde durch Filtration und wäscht aus. Da man durch die schon ausgeführte Bestimmung den Kalkgehalt der Lösung kennt, so ist es leicht, genau die zur Ausfällung des Kalkes nöthige Menge an oxalsaurem Ammoniak in Pulverform zuzusetzen. Dann lässt man absetzen und prüft durch Zusatz einiger Tropfen von der Lösung dieses Reagens, ob der Kalk vollständig ausgefällt worden ist.

Hat sich der Niederschlag abgesetzt, so filtrirt man, wäscht aus und verdampft das Filtrat und die Waschwässer in einer Platinschale zur Trockne, indem man Sorge trägt, die Schale mit einem Trichter zu bedecken, um Verluste durch Verspritzen zu vermeiden. Ist der Rückstand trocken, so glüht man ihn mit Vorsicht in der Flamme eines Bunsen'schen Brenners, indem man etwas Oxalsäure und einen stecknadelkopfgrossen Krystall Weinsteinsäure zusetzt. Der Glührückstand besteht aus einem Gemische von kohlensauren Alkalien (Kali und Natron) und Magnesia, man nimmt ihn mit Wasser auf und filtrirt unter Anwendung möglichst kleiner Wassermengen. Nachdem man das Filter getrocknet, wird es geglüht und gewogen, und man erfährt so das Gewicht der wasserfreien Magnesia. Das Filtrat wird mit Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaction versetzt, um die kohlensauren Salze in Chloride überzuführen, man verdampft, wägt und erhält so das Gewicht eines Gemisches von Chlorkalium und Chlornatrium. Nach der Wägung löst man das Salzgemisch in ein wenig Wasser auf und setzt eine concentrirte Lösung von Platinchlorid zu. Ist eine irgend beträchtliche Menge von Kali vorhanden, so scheidet sich das Kaliumplatinchlorid sofort aus; hierauf verdampft man bis zur Syrupconsistenz und setzt Alkohol zu, worauf sich das Doppelsalz sofort in glänzenden Krystallen abscheidet. Man lässt absetzen, decantirt mit Vorsicht die überstehende Flüssigkeit, welche stets in Folge eines Ueberschusses von Platinchlorid gelb gefärbt sein muss, wäscht aus, trocknet und wägt. Wenn man das Gewicht des Kaliumplatinchlorides mit 0.193 multiplicirt, so erhält man das des Kali's. Das Natron ergiebt sich aus der Differenz.

Man kann an Stelle des Platinchlorides sehr gut das überchlorsaure Ammoniak anwenden, indem man die § 79 beschriebene Methode befolgt und die von der Kieselsäure, der Thonerde, des Eisenoxydes, der Phosphorsäure und Schwefelsäure getrennte Flüssigkeit unter Berücksichtigung der § 79 angegebenen Vorsichtsmassregeln behandelt.

123. — **Bestimmung des Gesammtstickstoffs.** — Man nimmt 25 bis 30 Gr. Feinerde, welche man nach dem § 27 besprochenen Verfahren verbrennt. Die einzige Modification, welche die Anwendung der Natronkalkmethode in diesem Falle erfordert, besteht darin, dass man eine genügend grosse Röhre wählen muss, um das Gemisch von 30 Gr. Erde mit Natronkalk aufnehmen zu können. Uebrigens sind alle oben angegebenen Vorsichtsmassregeln bei der Verbrennung zu berücksichtigen.

124. — **Bestimmung des Ammoniaks und der Salpetersäure.** — Alle fruchtbaren Böden enthalten veränderliche und gewöhnlich sehr geringe Mengen von Ammoniak und salpetersauren

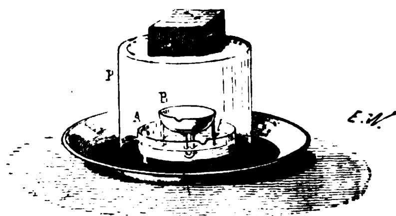


Fig. 17.
Bestimmung des Ammoniaks.

Salzen, welche sich im Verein mit stickstoffhaltigen organischen Substanzen vorfinden und welche man quantitativ bestimmen muss, sobald es sich um eine vollständige Erdanalyse handelt. Die genaue Bestimmung des Ammoniaks und der Salpetersäure kann nach folgenden Methoden geschehen:

125. — **Annähernde Bestimmung des Ammoniaks.** — Fig. 17 und Fig. 18 stellen die Apparate dar, deren man sich gewöhnlich zur Bestimmung des Ammoniaks bedient. Eine zur Erzielung eines hermetischen Schlusses mit Quecksilber gefüllte Glasschale trägt ein titrirte Schwefelsäure enthaltendes Schälchen A, während sich die gewogene mit einer Lösung von Aetzkali oder Kalk befeuchtete Feinerde in einem anderen Schälchen B (Fig. 17) und b (Fig. 18) befindet. Die in Fig. 18 dargestellte Dispostion (H. Deville) gestattet eine beliebige Menge der in der

Pipette A B befindlichen Alkalilösung zufliessen zu lassen. Wenn man nach beendeter Analyse die Schwefelsäure zurücktitrirt, so erfährt man die im Boden vorhandene Ammoniakmenge.

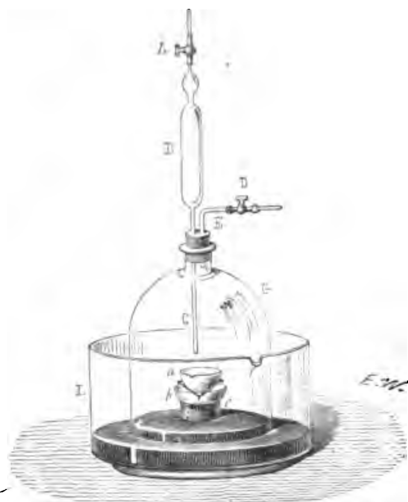


Fig. 18.
Bestimmung des Ammoniaks.

Die Anwendung einer Kalkmilch, oder einer kalten u. concentrirten Aetzkalilösung, ferner die Behandlung einer Erde mit calcinirter Magnesia (Boussingault) giebt oft unsichere Resultate und muss verworfen werden, sobald es sich um strengwissenschaftliche Genauigkeit bei der Ammoniakbestimmung im Erdboden handelt. Destillirt man nämlich ein Gemisch von Erde, Wasser und calcinirter Magnesia, so entwickelt sich ohne Aufhören Ammoniak, da die Magnesia nach dem Austreiben des vorhandenen Ammoniaks die stickstoffhaltigen organischen Stoffe angreift und auf's Neue geringe Mengen Ammoniak entwickelt, welche die Analyse natürlich mit dem im Boden enthaltenen fertig gebildeten Ammoniak verwechselt.

Das Befeuchten der Erde in der Kälte mit einer Kalk- oder Natronlösung ist weniger bedenklich, aber man kann immer nicht auf eine absolut genaue Bestimmung nach dieser Methode rechnen. Unter allen Methoden hat mir nur die von Schlösing angegebene absolut sichere Resultate geliefert. Da dieselbe noch nicht veröffentlicht worden ist, will ich dieselbe hier ausführlich beschreiben.

126. — Schlösing's Methode zur Bestimmung des Ammoniaks. — Man bereitet sich eine Lösung von Salzsäure (1 Liter Säure auf 4 Liter Wasser) und bestimmt das Ammoniak, welches die Lösung möglicherweise enthalten kann, nach der § 46 beschriebenen Methode.

Man bedient sich zur Ammoniakbestimmung nach Schlösing eines 1 bis 2 Liter grossen Ballons, je nachdem die Erde mehr oder weniger kalkhaltig ist und bringt auf den Boden desselben 100 Gr. Feinerde, auf welche man 50 Cc. verdünnte Salzsäure

giesst. Nachdem die Kohlensäureentwickelung nachgelassen hat, fügt man nochmals 50 Cc. Säure zu, schüttelt um und wiederholt diese Operation, bis die Flüssigkeit deutlich sauer ist. Es ist unbedingt nöthig, genug Salzsäure anzuwenden, um die Gesammtmenge der Alkalien und alkalischen Erden in saure Salze überzuführen, da man nur dann die Absorptionskraft des Bodens für Ammoniak aufhebt. Der Zusatz der Säure geschieht in der Kälte.

Bleibt die überstehende Flüssigkeit nach wiederholtem Umschütteln deutlich sauer, so setzt man genug Wasser zu, um im Ganzen 400 Cc. Flüssigkeit zu haben. Hat man z. B. 100 Cc. verdünnte Säure verwendet, so setzt man 300 Cc. ammoniakfreies

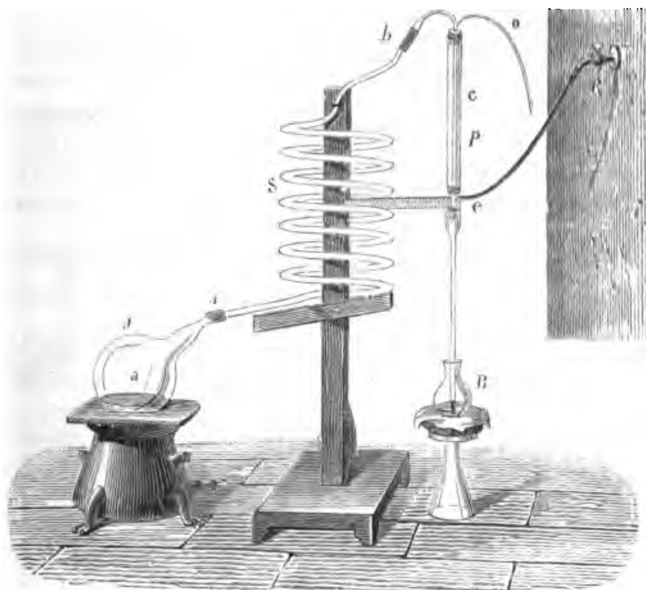


Fig. 19.
Schlösing's Apparat zur Bestimmung des Ammoniaks.

destillirtes Wasser zu. Dann bringt man den Ballon auf eine Waage, tarirt ihn genau und überlässt ihn der Ruhe, damit sich die Flüssigkeit kläre. Es erfordert dies 6 bis 12 Stunden und nach dieser Zeit ist die Flüssigkeit gewöhnlich ganz klar, weil das gebildete Chlorkalium die Niederschlagung des Thones befördert. Jetzt decantirt man die klare Flüssigkeit mit Benutzung eines Hebers, der in

einer Kautschukröhre endet, mit Hülfe welcher man (durch Zusammendrücken mittelst des Fingers oder eines Quetschhahnes) den Ausfluss der Flüssigkeit beliebig regelt. Durch Zurückwägen des Ballons erfährt man die Menge der decantirten Flüssigkeit, welche beispielsweise zu 302 Gr. angenommen wird. Bringt man nun den Rückstand des Ballons auf ein getrocknetes und tarirtes Filter, wäscht aus, trocknet und wägt, so erfährt man die Menge des unlöslichen Rückstandes z. B. 56 Gr. Man wäscht ferner den leeren Ballon aus, trocknet ihn und bringt ihn auf die Waage. Die Differenz mit der ursprünglichen Wägung giebt uns natürlich die Menge der Erde und der Flüssigkeit, welche 510 Gr. betragen mag.

Wir haben demnach:

Gewicht der Erde + Flüssigkeit .	510 Gr.
Gewicht der decantirten Flüssigkeit	302 -
Gewicht der ungelösten Erde . . .	56 -

Das Gesammtgewicht der Flüssigkeit, nach der Zersetzung der Erde, ergiebt sich demnach zu 510 — 56 = 454 Gr. Da ferner das zur Ammoniakbestimmung verwendete Gewicht 302 Gr. beträgt, so muss man das Gewicht des gefundenen Ammoniaks mit $\frac{510 - 56}{302} = 1.5033$ multipliciren, um die in 100 Gr. Erde enthaltene Ammoniakmenge zu erfahren.

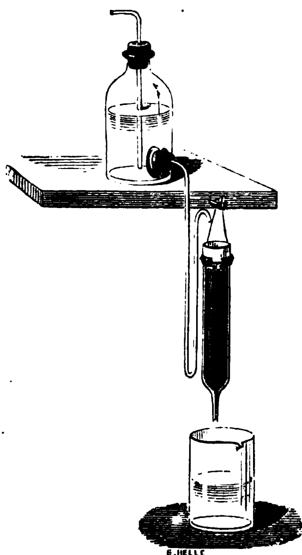


Fig. 10.

In der decantirten Lösung bestimmt man das Ammoniak nach Schlösing's Methode (§ 46), indem man Sorge trägt, die Magnesia vorher zu glühen, um jede Spur Ammoniak, welche sie enthalten könnte, auszutreiben und zu der Flüssigkeit soviel zuzusetzen, bis man einen deutlichen Niederschlag erhalten hat.

127. — Bestimmung der Salpetersäure im Ackerboden. — Der in Fig. 20 dargestellte Apparat gestattet, eine Flüssigkeit sehr langsam ausfliessen zu lassen, da das lange Cappillarrohr, welches man am unteren Tubulus einer Mariotte'schen Flasche anbringt, sehr gut einen Hahn vertritt. Die Reibung der Flüssigkeit in der Röhre verzögert den Ausfluss

dermassen, dass ein Druck von mehreren Cm. Wasser nöthig ist, um einige Tropfen während einer Minute zu erhalten. Man hat es demnach sehr leicht in der Hand, den Ausfluss durch mehr oder weniger tiefe Stellung der geraden Röhre regeln zu können.

Die Erde (50 Gr.) bringt man in eine weite, unten verengte Röhre und bedeckt sie mit ein wenig Baumwolle, um ein Spritzen des auftropfenden Wassers zu vermeiden. Die Mariotte'sche Flasche füllt man mit destillirtem Wasser, welches $\frac{1}{10000}$ Chlorkalium enthält, damit sich das abtropfende Wasser nicht durch in Suspension befindlichen Thon trübe. Man fängt in dem unterstehenden Gefässe 150 Cc. Wasser auf und regelt den Strom so, dass das Auswaschen der 50 Gr. Erde 4 Stunden in Anspruch nimmt. Hat man auf diese Weise die gesammte Menge der salpetersauren Salze aufgelöst, so concentrirt man die Flüssigkeit bis auf 10 bis 15 Cc. und man bestimmt dann die Salpetersäure nach der in § 34 beschriebenen Methode.

In den meisten Fällen kann man den in Fig. 21 und Fig. 22

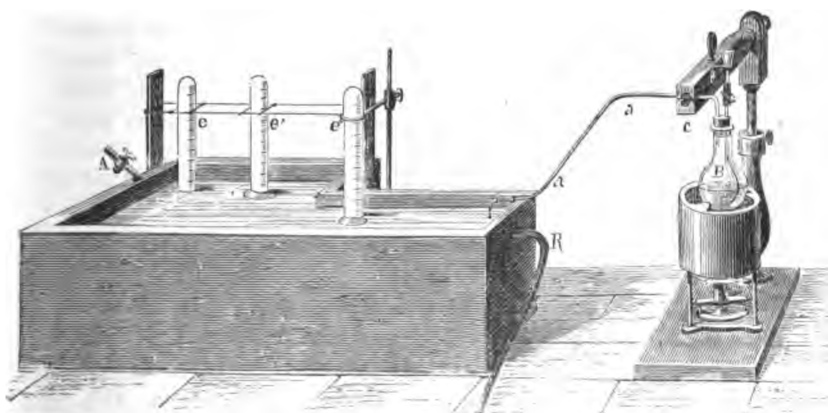


Fig. 21.
Apparat zur Bestimmung der Salpetersäure.

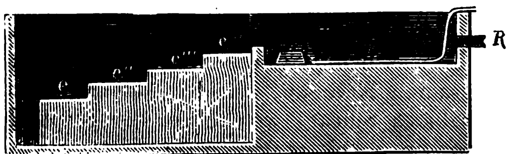


Fig. 22.

abgebildeten Schlösing'schen Apparat benutzen, indem man die anzuwendende Menge Erde so wählt, dass die ablaufende Flüssigkeit wenigstens 50 Cc. Stickoxydgas liefert. Man verfährt im Uebrigen genau wie bei der Analyse der salpetersauren Salze, indem man sich als Normalflüssigkeit des salpetersauren Natrons zum Vergleiche bedient. Man sucht schliesslich in der: Salpetersaures Natron überschriebenen Tafel die dem gefundenen Volumen von Stickoxydgas entsprechende Menge Stickstoff.

Diese sehr bequeme Tabelle drückt die in der Erde als Salpetersäure vorhandene Menge Stickstoff in Milligrammen aus.

V. Analyse des Thones und des in Säuren unlöslichen Theiles des Ackerbodens.

128. — **Nützlichkeit dieser Analysen.** — Die physicalisch-chemische und chemische Untersuchung des in Salzsäure und Salpetersäure löslichen Theiles eines Bodens belehrt uns im Allgemeinen in genügender Weise über die Bedingungen seiner Fruchtbarkeit. Die Kenntniss der Bodenreserve, d. h. die Natur und die Menge der Mineralsubstanzen, welche erst nach mehr oder weniger langer Zeit zur Verfügung der Vegetation gestellt werden, erreichen wir dagegen nur durch die chemische Analyse des in Säuren unlöslichen Theiles.

Dieser Rückstand besteht aus zwei wesentlich verschiedenen Substanzen: aus Sand und Thon.

Die Untersuchung der verschiedenen, durch die chemisch-physicalische Analyse nach Schlösing erhaltenen Trennungsprodukte ist ebenfalls höchst interessant. Dieselbe geschieht in derselben Weise wie die des unlöslichen Theiles des Ackerbodens. Die zu beschreibende Methode bezieht sich demnach auf das eine wie auf das andere Untersuchungsobject.

129. — **Aufschliessung mittelst Kalk.** — Die § 83 und folg. beschriebene Methode der Silicatanalyse kann auch zur Untersuchung des Thones befolgt werden. Man wendet dann 100 p. c. reinen kohlensauren Kalk an, schliesst auf und erhällt ein durch Säuren zersetzbares Silicat, welches in der besprochenen Weise untersucht wird (§§ 92 bis 102).

130. — **Aufschliessung mittelst Schwefelsäure.**[1]) — Alle Thonerde haltigen Substanzen, mit Ausnahme des Korinthes und Disthens sind wasserhaltig und werden durch einen Ueberschuss concentrirter Schwefelsäure aufgelöst. Aber auch der Korinth und Disthen werden nach vorherigem Behandeln mit der Hälfte ihres Gewichtes kohlensauren Kalk, in dieser Säure aufschliessbar. Uebrigens sind die wasserhaltigen Thonerdeverbindungen diejenigen, welche uns hier am meisten interessiren; ihr Wasser lässt sich aber in den meisten Fällen nur bei sehr hoher Temperatur austreiben.

Die Thone können folgende Stoffe enthalten:

Wasser,	Natron,
Kohlensäure,	Kalk,
Kieselsäure,	Magnesia,
Thonerde,	Schwefel,
Eisen,	Titan,
Kali,	Vanadin.

131. — **Bestimmung des Wassers und der flüchtigen Stoffe.** — Die Bestimmung des Wassers erfordert einige Vorsichtsmassregeln, da dieselbe in dem Thone und der kieselsauren Thonerde nur bei sehr hoher Temperatur ausgeführt werden kann. Was die Thone anbelangt, so ist der durch das Entweichen der flüchtigen Substanzen erzielte Glühverlust complicirter Natur. Es kann derselbe aus Wasser, Kohlensäure und dem Schwefel der Pyrite bestehen. Auch muss man einer Sauerstoffabsorption durch vorhandene Schwefelverbindungen Rechnung tragen und nicht übersehen, dass die Kohlensäure sich bei verschiedenen Temperaturen entwickelt, je nachdem dieselbe an Kalk, Magnesia oder an Eisen gebunden ist. Im letzteren Falle, wenn kohlensaures Eisenoxydul zugegen, oxydirt sich dasselbe zu Oxyd unter Kohlenoxydentwickelung.

In den meisten Fällen genügt es, das Wasser, die Kohlensäure und den Schwefel nach der bei der Analyse der Kalksteine anzugebenden Methode zu bestimmen.

Die Gesammtmenge der flüchtigen Stoffe erfährt man durch Glühen bis zur Erzielung eines constanten Gewichtes.

132. — **Bestimmung des kohlensauren Kalkes.**[2]) — Man

---

[1]) Nach H. Sainte-Claire Deville's Vorlesung in der Ecole normale. Unveröffentlicht.

[2]) Handelt es sich um die Analyse des in Säuren unlöslichen Theiles eines Ackerbodens, so fällt natürlich diese Bestimmung weg, da der kohlensaure Kalk bereits bestimmt und eliminirt worden ist.

behandelt die rohe Substanz mit verdünnter Salzsäure, Salpetersäure oder Essigsäure. Der Kalk löst sich auf, man filtrirt und bestimmt den Kalk und die Magnesia in der sauren Lösung unter Einhaltung folgender Vorsichtsmassregeln: Hat man Salzsäure oder Salpetersäure zum Auflösen des kohlensauren Kalkes angewendet, so kann auch etwas phosphorsaurer Kalk mit in Lösung gegangen sein. Man muss sich demnach durch einen qualitativen Versuch (mittelst molybdänsauren Ammoniaks) von der Anwesenheit der Phosphorsäure überzeugen.

Die erhaltene saure Lösung sättigt man mit Ammoniak. Ist Phosphorsäure zugegen, so bildet sich eine Trübung, welche von phosphorsaurem Kalke herrührt, da Thonerde bei Anwendung dünner Säuren nicht in Lösung gegangen ist. Man filtrirt, wäscht den Niederschlag aus, glüht und wägt. Hierauf löst man denselben in Salpetersäure, sättigt mit Ammoniak, bis sich der zuerst gebildete Niederschlag kaum wieder auflöst und fällt den Kalk mit oxalsaurem Ammoniak. Das Filtrat wird in einer Platinschale, welche ein bekanntes Gewicht reinen Kalk enthält, abgedampft und bis zur Zersetzung aller flüchtigen Stoffe geglüht. Der Rückstand enthält dann den zugesetzten Kalk und die Phosphorsäure, deren Gewicht eine neue Wägung ergiebt.

Die Phosphorsäurebestimmung kann natürlich auch mit Hülfe von molybdänsaurem Ammoniak ausgeführt werden (§ 68).

133. — **Aufschliessung des Thones.** — Der von seinem Kalkgehalt befreite Thon ist nach der Behandlung mit verdünnter Säure auf dem Filter zurückgeblieben; man trocknet dasselbe, löst den Thon mit Vorsicht vom Papier los, bringt ihn in eine Platinschale, verbrennt das Filter, fügt die Asche hinzu und übergiesst mit einem Ueberschuss concentrirter Schwefelsäure (5 bis 6 mal die angewendete Thonmenge). Man setzt der Säure zunächst ein Drittel seines Gewichtes Wasser zu und verdampft bis zur reichlichen Entwickelung saurer Dämpfe, indem man die Masse öfters umrührt.

134. — **Bestimmung der Kieselsäure und des Titans.** — Sobald die Zersetzung vollständig ist, hat man einen beinahe festen Brei, welchen man in einen, destillirtes Wasser enthaltenden $^1/_2$-Literkolben fallen lässt, unter fortwährendem Umrühren des Kolbens, um ein zu starkes Erhitzen zu vermeiden. Die Schale wird sorgfältig ausgewaschen. Mit Ausnahme der Kieselsäure ist Alles in Lösung gegangen.

Die Lösung enthält alle schwefelsauren Salze, das Titan bleibt

aber nur in Lösung, sobald man jede Erwärmung derselben vermeidet. Sollte sich die von der Aufschliessung herrührende Masse nur langsam lösen, da das mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure erhitzte Thonerdesulphat schwer löslich ist, so empfiehlt es sich, 10 bis 15 Cc. Salzsäure zuzusetzen. Man erkennt dann sofort an einer Gelbfärbung die Gegenwart von Eisen. Nach vollständiger Auflösung filtrirt man die abgeschiedene Kieselsäure, wäscht aus, vereinigt das Filtrat und das Waschwasser in einem grossen Ballon und erhitzt zum Kochen. Nach einstündigem Kochen hat sich die sämmtliche Titansäure als weisses Pulver ausgeschieden, man kann filtriren und auf diese Weise die Titansäuse, zwar schwer aber doch vollständig aus einer sauren Lösung abscheiden.

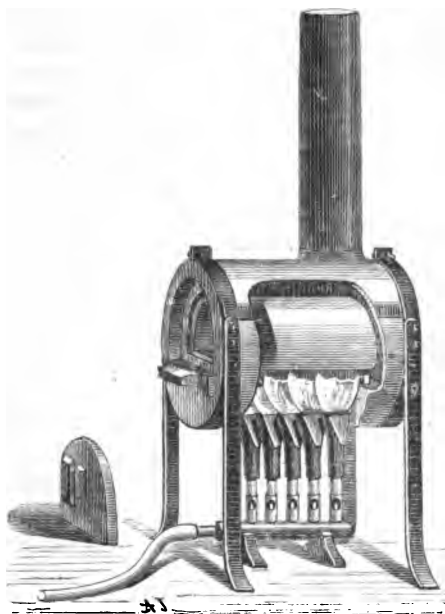


Fig. 23.
Gasmuffel.

135. — Bestimmung der Thonerde, des Eisens und der Alkalien. — Die filtrirte Lösung enthält schwefelsaure Thonerde, schwefelsaures Eisen und schwefelsaure Alkalien. Man verdampft dieselbe zur Trockne und verjagt durch Erhitzen die überschüssige

Schwefelsäure. Die letzten Spuren Säure treibt man in der Gasmuffel (Fig. 23) oder mit Hülfe des Gebläses aus. Die Zersetzung der Sulphate wird sehr beschleunigt, wenn man in die heisse Masse ein Stückchen kohlensaures Ammoniak einträgt, welches in den sphäroïdalen Zustand übergeht, in Folge dessen langsam verdampft und die Zersetzung befördert. Nimmt man nach dem Erhitzen mit Wasser auf, so lösen sich die schwefelsauren Alkalien, während Eisenoxyd und Thonerde zurückbleiben. In der wässerigen Lösung bestimmt man Kali und Natron in der § 100 und 101 beschriebenen Weise.

136. — **Bestimmung des Schwefels.** — Enthält der Thon Schwefeleisen, so bestimmt man dasselbe nach folgender Methode. Eine gewogene Menge Thon wird mit unterchloriger Säure[1]) oder Ueberchlorsäure behandelt, welche denselben unter Lösung der organischen Substanzen und des Pyrites entfärben.

Diese Reagentien haben den Vortheil, den Kalk nur gering anzugreifen und das Schwefeleisen schnell aufzulösen. In der fast nur schwefelsaures Eisen enthaltenden Lösung bestimmt man die Schwefelsäure nach Zusatz von etwas Salpetersäure mit Chlorbaryum. Die Menge des Eisens kann man entweder aus der des Schwefels berechnen, oder, was eine sehr gute Controle der Schwefelsäurebestimmung ist, durch Abdampfen des Filtrates, Erhitzen bei 200°, Auslaugen des Rückstandes zur Entfernung des Baryt- und Kalknitrates und Wägen des erhaltenen Eisenoxydes direct bestimmen.

137. — **Aufsuchung und Bestimmung des Vanadins.** — In den Thonerde haltigen Produkten findet man häufig geringe Mengen Vanadin. Obgleich die Bestimmung dieses Körpers ein landwirthschaftliches Interesse nicht besitzt, so will ich doch die von H. Sainte-Claire Deville angegebene Methode zur Aufsuchung und Bestimmung des Vanadin angeben, da dieselbe auf alle die Mineralien färbende Stoffe anwendbar ist. Alle Metallsäuren, welche den Mineralien eine Farbe verleihen, geben, mit Schwefelalkalien behandelt, gefärbte Lösungen.

---

[1]) Man bereitet die unterchlorige Säure, indem man einen Strom reines und trocknes Chlorgas durch eine mit Quecksilberoxyd gefüllte Röhre streichen lässt. Hat man durch Beimengung von Bimsteinstückchen für eine genügende Vertheilung gesorgt, so vermeidet man jede Verstopfung der Röhre und die Zersetzung geht sehr regelmässig von Statten. Will man eine Lösung von unterchloriger Säure haben, so fängt man dieselbe in durch Eis oder Schnee abgekühltem Wasser auf.

Der beste Weg, um die Gegenwart des Vanadins in einem Thone nachzuweisen, besteht darin, dass man denselben mit seinem dreifachen Gewicht Aetznatron schmilzt, welchem man 15 bis 20 Hundertel salpetersaures Natron zugesetzt hat. Die Schmelze besitzt in Folge der Anwesenheit von ein wenig Mangan, meist eine grüne Färbung. Mit Wasser ausgelaugt, giebt dieselbe einen unlöslichen Rückstand eines Kieselsäure-Aluminates von Kali und Natron. Die wässrige Lösung versetzt man mit etwas Alkohol, erhitzt und fällt so alles Manganoxyd aus. Setzt man dann zu der vom Mangan abfiltrirten Flüssigkeit Schwefelwasserstoffwasser, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelweinroth, ähnlich einer Lösung von übermangansaurem Kali, sobald Vanadin vorhanden.

Hierauf zersetzt man das Schwefelnatrium mittelst Salzsäure unter Vermeidung jedes Ueberschusses. Man erreicht dies am besten, indem man vor der Zersetzung durch Salzsäure einen Theil der alkalischen Flüssigkeit bei Seite stellt, um später einen etwaigen Ueberschuss an Säure damit sättigen zu können. Lässt man hierauf die Flüssigkeit bis zum vollständigen Verschwinden des Schwefelwasserstoffgeruchs stehen, so scheidet sich das Vanadin als braunes Sulphür aus. Man filtrirt, trocknet, glüht bei möglichst niederer Temperatur und wägt die geschmolzene Vanadinsäure.

Die Vanadinsäure ist schmelzbar, lebhaft roth, mit Phosphorsalz geschmolzen wird sie in der Oxydationsflamme gelb, in der Reductionsflamme grün. Mit Salpeter in der Oxydationsflamme geschmolzen wird sie roth. In Salzsäure löst sie sich unter Chlorentwickelung unter Rothfärbung der Säure vollständig auf. Die Farbe geht beim Erwärmen in himmelblau und grün über.

Es empfiehlt sich, zur Bestimmung des Vanadins wenigstens 100 Gr. Thon zu verwenden.

138. — Bestimmung des Eisens im Kaolin und im Alaun. — Das Eisen findet sich in diesen Verbindungen in einem in heisser Säure löslichen Zustande. Man erhitzt dieselben demnach mit reiner Salzsäure und setzt zu der filtrirten Flüssigkeit eine dem vorhandenen Eisen und der Thonerde entsprechende Menge reines weinsteinsaures Ammoniak zu. Der Zusatz dieses Salzes verhindert die Ausfällung beider Oxyde durch Ammoniak. Man kann demnach die Lösung ammoniakalisch machen, erhitzen und tropfenweise eine sehr verdünnte, titrirte Schwefelnatriumlösung zusetzen. Das Schwefeleisen scheidet sich aus und man setzt so lange Schwefelnatrium zu, bis ein Tropfen nach dem Aufkochen der Flüssigkeit keine grüne Färbung mehr bewirkt. Man kann natürlich auf diese

Weise nur sehr geringe Mengen Eisen bestimmen. In unserm Falle handelt es sich auch nur um solche; diese Bestimmung muss man oft im Alaun und im Kaolin ausführen, da Spuren von Eisen bei der industriellen Verarbeitung dieser Produkte schädlich sind.

139. — **Titrirung des Schwefelnatriums.** — Um den Titre der Schwefelnatriumlösung zu bestimmen, löst man 0.1 Gr. Eisen (reine Nägel) auf, setzt zu der Lösung weinsteinsaures Ammoniak und Ammoniak und lässt dann tropfenweise die zu titrirende Schwefelnatriumlösung in die Eisenlösung fallen, bis sich kein Schwefeleisen mehr ausscheidet. Die Zahl der verbrauchten Cc. ergiebt uns den Titre; es ist rathsam, die Concentration so zu wählen, dass 1 Cc. Schwefelnatrium = 0.01 Gr. Eisen entspricht.

Um das weinsteinsaure Ammoniak zu bereiten, löst man weinsteinsaures Kali in Ammoniak auf, setzt etwas Schwefelwasserstoffwasser zu und kocht auf, wodurch sich Eisen, weinsteinsaurer und schwefelsaurer Kalk ausscheiden. Die filtrirte Flüssigkeit lässt man krystallisiren und erhält weinsteinsaures Kali-Ammoniak. Hat man reine Weinsteinsäure, so ist es vorzuziehen, dieselbe in Ammoniak aufzulösen, mit einigen Tropfen Schwefelwasserstoffwasser aufzukochen und krystallisiren zu lassen.

Der soeben beschriebene Gang der Thonanalyse kann in ganz gleicher Weise zur Untersuchung des in Säuren unlöslichen Rückstandes der Ackerböden angewendet werden. Man muss aber in diesem Falle natürlich auch die Phosphorsäure mit Hülfe des molybdänsauren Ammoniaks oder der Schlösing'schen Methode bestimmen.

VI. Analyse der Kalksteine.

140. — **Die zu untersuchenden Substanzen.** — In den landwirthschaftlichen Laboratorien hat man häufig folgende kalkhaltige Substanzen zu analysiren: Kalksteine, welche zur Fabrikation des Düngerkalkes oder des Baukalkes verwendet werden, Aetzkalk, Mergel, schwefelsaurer Kalk (wasserhaltiger oder gebrannter Gyps) und kalkhaltige industrielle Abfälle (Scheideschlamm der Zuckerfabriken u. s. w.).

Wir besprechen die hier einschlagenden Untersuchungen in folgender Reihenfolge: 1. Gyps, 2. Kalkstein, 3. Aetzkalk, 4. Mergel, 5. Scheideschlamm.

A. Schwefelsaurer Kalk.

141. — **Bestimmung des Wassers.** — Man wägt 2 bis 3 Gr. feingepulverten und gut durchgemischten Gyps in einer Platinschale ab und glüht bei schwacher Rothgluth bis zu constantem Gewicht.

142. — **Bestimmung der fremden Bestandtheile, Sand u. s. w.** — Man kocht ungefähr eine Stunde lang 1 Gr. feingepulverten Gyps mit destillirtem Wasser, welches 5 bis 6 Gr. reines Aetznatron enthält, lässt absetzen, decantirt durch ein Filter und behandelt den Rückstand nochmals mit Natronlauge. Dann spült man das Ungelöste auf das Filter und wäscht mit kochendem Wasser aus. Den Filterrückstand befeuchtet man vorsichtig mit verdünnter Salzsäure. Nach vollständigem Aussüssen des Filters trocknet man, glüht und wägt, und erhält so das Gewicht des Sandes, der Thonerde und des Eisens.

143. — **Bestimmung des Kalkes und der Magnesia.** — Die salzsaure Lösung wird mit Ammoniak gesättigt. Bildet sich ein kleiner Niederschlag von Eisen und Thonerde, so trennt man denselben durch Filtration und bestimmt im Filtrat den Kalk mittelst oxalsaurem Ammoniaks. Nach der Trennung des Kalkes kann man die Magnesia durch phosphorsaures Natron ausfällen und durch Glühen des erhaltenen Niederschlages von phosphorsaurer Ammoniakmagnesia bestimmen.

144. — **Bestimmung der Schwefelsäure und der löslichen Kieselsäure.** — Die alkalische Lösung (§ 142) wird mit Salpetersäure übersättigt, zur Abscheidung der Kieselsäure verdampft, mit schwachsaurem Wasser aufgenommen, die Kieselsäure abfiltrirt und im Filtrat die Schwefelsäure mit Chlorbaryum ausgefällt.

145. — **Bestimmung des Kali's und Natrons.** — Will man die Alkalien bestimmen, was nur ausnahmsweise nöthig ist, so löst man wenigstens 10 Gr. in Salpetersäure auf, filtrirt, bringt auf 1 Liter und bestimmt in 200 Cc. der Lösung die Alkalien nach der in §§ 100 und 101 beschriebenen Methode, nachdem man vorher die Schwefelsäure durch Chlorbaryum und Kalk, Baryt, Eisen u. s. w. durch Ammoniak und oxalsaures Ammoniak ausgefällt hat.

B. Vollständige Analyse eines Kalksteins.

146. — Qualitative Untersuchung. — Wir betrachten zunächst den Fall, in welchem es sich um eine vollständige Analyse eines Kalksteines handelt, indem wir dem Analytiker überlassen, seine Untersuchung in besonderen Fällen auf den einen oder den andern der Körper zu beschränken, deren Trennung wir besprechen werden. Man kann die Analyse eines Kalksteins nach zwei Richtungen hin vornehmen: entweder begnügt man sich, die Bestimmung sämmtlicher das Mineral constituirenden Elemente vorzunehmen, ohne auf deren Verbindungsform Rücksicht zu nehmen, oder man bezweckt, die Menge und die Natur der den Kalkstein bildenden Mineralien zu erforschen.

In beiden Fällen ist eine genaue qualitative Analyse unumgänglich.

Die Kalksteine geben nach dem Brennen zwei wesentlich verschiedene Kalksorten: mageren und fetten Kalk. Um zu entscheiden, zu welcher Art ein Kalkstein gehört, muss man eine geringe Menge in Salzsäure auflösen. Bleibt nur ein ganz schwacher oder gar kein Rückstand, so ist es sehr wahrscheinlich, dass das Brennen des fraglichen Kalksteins einen fetten Kalk liefert, mit Ausnahme des Falles, wo der Kalk von Magnesia begleitet wird. Um dies zu entscheiden, sättigt man die saure Lösung mit Ammoniak, setzt oxalsaures Ammoniak zu, filtrirt und prüft im Filtrat mit phosphorsaurem Natron auf Magnesia. Bei einiger Uebung kann man aus der Beurtheilung des entstandenen Niederschlages darauf schliessen, ob es sich um einen mageren oder fetten Kalk handelt.

Gewisse Kalksteine geben so wenig Rückstand, dass man denselben gar nicht zu berücksichtigen braucht; andere hinterlassen beim Auflösen in Säuren einen beträchtlichen, thonähnlichen Rückstand, wieder andere fast reinen Sand. In diesen Fällen ist es schwierig, die Natur des zu erhaltenden Kalkes vorherzusagen. Handelt es sich um einen thonigen Rückstand, so kann man denselben in einer graduirten Röhre absetzen lassen und aus dem Vergleich des von verschiedenen Kalksteinsorten, deren Brennprodukte gekannt, gelieferten Rückstandes auf die Natur der zu untersuchenden Probe schliessen. Das Volum des unlöslichen Rückstands giebt uns annähernd die Menge des Thones und durch Differenz die des Kalkes an.

Besteht der unlösliche Rückstand aus Sand, so wendet man die graduirte Röhre nicht an, da seine genaue Bestimmung durch Wägen sehr einfach ist. Die Menge des Sandes gestattet jedoch nicht, direct auf die Güte des hydraulischen Kalkes zu schliessen und man muss deshalb eine Probe des Kalkes zu einem Teig anmachen, denselben brennen und mit der Probirnadel versuchen.

Es giebt noch einen Körper, welcher die Güte des Kalkes ganz wesentlich beeinflusst, nämlich der Pyrit. Die meisten Kalksteine gehören der Liasformation an, sind bituminös und häufig pyrithaltig, der meist von Fossilien herrührt, die unter Einfluss des Gypses und der organischen Substanzen in Pyrit verwandelt worden sind. Erhitzt man derartige Kalksteine, so entwickelt sich Schwefel, derselbe verbrennt zu schwefliger Säure, verbindet sich mit dem Kalke und oxydirt sich schliesslich zu schwefelsaurem Salz, von dem man z. B. im Kalksteine von Vassy, von Pouilly ziemlich grosse Mengen antrifft. Der Gyps erhärtet, indem er Wasser aufnimmt, woraus folgt, dass die Anwesenheit von nur 5 bis 6 % Gyps schon günstig auf die Erhärtung eines Cementes einwirkt.

Die Anwesenheit des Pyrites sucht man in folgender Weise festzustellen: man behandelt den Kalkstein mit Säure, wäscht den unlöslichen Rückstand auf einem Filter aus und behandelt ihn in einem Ballon mit unterchloriger Säure. Das Filter wird zu Kohlensäure oxydirt, der Pyrit aufgelöst und der unlösliche graue Rückstand wird weiss, während sich die Flüssigkeit roth färbt. Waren bituminöse Stoffe vorhanden, so werden dieselben ebenfalls zerstört und aufgelöst wie der Pyrit. Dann kocht man die Auflösung bis zum Verschwinden des Chlorgeruchs, setzt einige Tropfen Salzsäure zu, filtrirt und prüft mit Chlorbaryum. Hat sich nach 8 bis 10 Stunden kein Niederschlag abgesetzt, so beweist dies die Abwesenheit des Pyrits; andernfalls kann man aus der geringeren oder grösseren Menge des schwefelsauren Barytes auf das Vorhandensein von Schwefeleisen schliessen.

Die Anwesenheit des schwefelsauren Kalkes im gebrannten Kalke ist sehr leicht nachzuweisen: man löst denselben in Säure auf, verdampft die Lösung, filtrirt, wäscht aus und prüft im Filtrat mit Chlorbaryum.

Sobald man die qualitative Untersuchung eines Kalkes vornimmt, muss man denselben immer im Gasgebläse glühen. Hat man es mit einem fetten Kalk zu thun, so verringert derselbe sein Volum und man kann sich leicht über seine Natur aufklären.

Der hydraulische Kalk zieht sich beim Glühen noch mehr zusammen.

Die Eigenschaft des Erhärtens im Wasser hängt wesentlich von der Anwesenheit der Kieselsäure ab. Beim Erhitzen eines Kieselsäure haltigen Kalkes bildet sich eine kleine Menge geschmolzenes Silicat, welche den Kalk durchdringt und sein Volum vermindert; in der Lampe von Leclerc und Forquignon und im Schlösing'schen Löthrohr frittet die Masse vollständig, d. h. man bemerkt deutlich das Vorhandensein einer geschmolzenen Masse, welche den ungeschmolzenen Theil durchsetzt. Vermehrt man die Menge der Kieselsäure, so bildet sich eine Schlacke und wenn man es mit einem Cement zu thun hat, so erhält man ein vollständig geschmolzenes Glas.

147. — **Vollständige Analyse eines Kalksteines.** — Die vollständige Analyse eines Kalksteines hat den Zweck, die Menge sämmtlicher Elemente zu bestimmen, welche in demselben vorkommen. Es handelt sich hier um folgende Stoffe: die Carbonate von Kalk und Magnesia, ferner Eisen, Mangan, Alkalien, Thonerde, Pyrit, Kieselsäure, verschiedene Silicate, Bitumen und andere organische Stoffe und Wasser.

Die Elementaranalyse eines Kalksteines wird ganz in der Weise ausgeführt, wie die der Silicate.

Man glüht zunächst eine gewogene Menge Kalkstein bei einer Temperatur, bei welcher das Wasser entweicht und sich die organischen Substanzen in Wasser und Kohlensäure zersetzen. Diese Zersetzung bewirkt meist auch eine Umwandlung des Pyrites in Eisenoxyd.

Der durch Anwendung einer geringen Hitze erhaltene Gewichtsverlust kann uns nur wenig Aufschluss geben. Enthält nämlich der Kalkstein kohlensaure Magnesia, so giebt derselbe schon bei niederer Temperatur Kohlensäure ab, auch der etwa vorhandene Pyrit erleidet selbst bei schwachem Glühen eine Zersetzung, so dass der Gewichtsverlust dem Wasser und der organischen Substanz allein nicht zugeschrieben werden kann.

Dessenungeachtet wägt man den Rückstand nach dem Glühen. Hierauf erhitzt man stark genug, um denselben in Silicat überzuführen, d. h. bis sich die Kieselsäure und die Thonerde mit dem Kalke verbunden haben; rathsam ist es, das Glühen nicht noch weiter zu treiben, da die Masse sonst schmelzen und ein Glas bilden würde, welches sich nur schwer von dem Tiegel loslöst. Man muss aber natürlich hoch genug erhitzen, um sicher zu sein

dass durch nochmaliges stärkeres Glühen ein Gewichtsverlust nicht mehr stattfinden würde.

Hat man einen pyrithaltigen Kalkstein in einem bedeckten Platintiegel in einer reducirenden Atmosphäre geglüht, so enthält derselbe fast nie schwefelsauren Kalk, da dieser reducirt und dann sehr leicht durch die Kieselsäure zersetzt wird.

Die geglühte und gewogene Substanz enthält demnach Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd und die Basen der oben angeführten kohlensauren Salze.

Die Ausführung der Analyse geschieht nun ganz in der bei der Silicatanalyse beschriebenen Weise. Enthielte der Glührückstand, was, wie schon gesagt, selten der Fall ist, schwefelsaure Salze, so müsste man den Gang unwesentlich modificiren.

Nachdem man den Kalk als oxalsaures Salz getrennt hat, macht man die Flüssigkeit stark sauer und setzt einige Tropfen salpetersauren Baryt zu. Nachdem derselbe vollständig niedergeschlagen ist, filtrirt man und dampft das Filtrat ab, welches die Ammoniaksalze, Magnesia, Kali und Natron, Spuren Mangan und den zugesetzten Baryt enthält.

Man verjagt die Ammoniaksalze durch Erhitzen, verwandelt durch Glühen die oxalsauren Salze in Carbonate und löst die kohlensauren Alkalien in Wasser auf. Der Rückstand wird mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, welche das Mangan und die Magnesia auflöst und den Baryt zurücklässt. Die Lösung der schwefelsauren Salze wird abgedampft, schwach geglüht und gewogen.

Nach der Wägung nimmt man mit Wasser auf, welches ein wenig salpetersaures Ammoniak enthält und setzt einen Tropfen Schwefelammonium zu. Ist Mangan vorhanden, so kann man dasselbe dann als Sulphür trennen. Durch Glühen und Zusatz eines Tropfens Schwefelsäure führt man dasselbe in Sulphat über und wägt. Zieht man die Menge des so gefundenen Mangansulphates von dem oben erhaltenen Gewichte der beiden schwefelsauren Salze ab, so erhält man das der schwefelsauren Magnesia.

Man prüft die Reinheit der erhaltenen Trennungsprodukte in der bei der Silicatanalyse angegebenen Weise, deren Gang man überhaupt, mit Ausnahme der durch die Anwesenheit der Schwefelsäure bedingten Modification, befolgt.

148. — Unmittelbare Analyse eines Kalksteins. —

a) Bestimmung der flüchtigen Substanzen. — Man kann in manchen Fällen die in einem Kalksteine enthaltenen bituminösen

Stoffe durch Behandeln der gepulverten Substanz mit Aether und schliesslich mit einem Gemische von Alkohol und Aether ausziehen, aber selten ganz vollständig.

Ebenso ist die Wasserbestimmung ziemlich schwierig. Die Trocknung bei 100 bis 110° genügt nicht zur vollständigen Austrocknung, übersteigt man aber diese Temperatur, so liegt die Gefahr einer Zersetzung der organischen Substanzen und einer Entweichung der Kohlensäure sehr nahe. Man kann zwar dem Kalke durch Befeuchten mit kohlensaurem Ammoniak die verlorene Kohlensäure wieder ersetzen, für die kohlensauren Metalloxyde ist dies aber nicht der Fall. Die Bestimmung des Wassers ist demnach immer eine unsichere.

b) Bestimmung der kohlensauren Verbindungen. — Man wägt 2 Gr. des feingepulverten, durch ein Seidensieb getriebenen Kalksteins ab und bringt dieselben in einen kleinen, mit einem Korke verschlossenen Ballon. Der Kork trägt einen Trichter, mit Hülfe dessen man 30 bis 50 Cc. Wasser und 10 bis 15 Cc. einer vollkommen reinen Lösung von Chlorammonium einführt. Hierauf kocht man ohne Unterbrechung während 12 bis 15 Stunden, indem man, sobald es nöthig erscheint, kochendes Wasser und von Zeit zu Zeit etwas Salmiaklösung durch den Trichter zusetzt. Sobald sich kein Ammoniak mehr entwickelt, ist man sicher, dass die Zersetzung beendet, d. h., dass die Gesammtmenge der kohlensauren Salze in Chlorür verwandelt worden ist. Ist der zu untersuchende Kalkstein reich an kohlensaurem Eisenoxydul, so kommt es oft vor, dass sich Eisenoxyd bildet, welches sich fest an die Wandungen des Ballons anlegt und nicht mehr losgelöst werden kann. In diesem Falle muss man es in Salpetersäure auflösen, die Lösung abdampfen, glühen, das Eisenoxyd wägen und durch Rechnung in kohlensaures Eisenoxydul verwandeln.

Nachdem die Zersetzung durch das Chlorammonium beendet, decantirt man, spült möglichst schnell den Rückstand auf ein Filter und wäscht den Ballon und das Filter mit kochendem Wasser aus.

Der unlösliche Rückstand enthält dann Thon, Pyrit, Silicate, Kieselsäure, Eisen- und Manganoxyd,[1]) die Lösung dagegen den Ueberschuss des Salmiaks und die Chlorverbindungen von Eisen, Mangan, Calcium, Magnesium, Kalium und Natrium.

---

[1]) Enthält der Rückstand ein wenig in Salmiak unlöslichen phosphorsauren Kalk, so bestimmt man denselben durch molybdänsaures Ammoniak.

Nach dem Erkalten setzt man zu der Lösung pulverförmiges oxalsaures Ammoniak und berechnet die nöthige Menge in der Weise, dass man annimmt, der Kalkstein bestünde nur aus kohlensaurem Kalk; in diesem Falle ist man sicher, den gesammten Kalk ausgefällt zu haben. Man rührt mehrmals um, damit sich das oxalsaure Ammoniak vollständig auflöse und lässt absetzen. Der zuerst vollständig weisse Niederschlag beginnt sich durch die Bildung von oxalsaurem Eisenoxyd gelblich zu färben. Dann filtrirt man den Niederschlag, glüht und behandelt den gebildeten Kalk mit salpetersaurem Ammoniak, welches den Kalk auflöst, aber das Eisenoxyd ungelöst lässt. Hierauf wägt man dasselbe und erfährt durch Differenz die Menge des Kalkes.

Die Flüssigkeit, welche von der Trennung des Kalkes herrührt, enthält viel Chlorammonium; man zerstört dasselbe, sowie die anderen Ammoniaksalze, indem etwas Salpetersäure zu der verdampfenden Flüssigkeit gesetzt wird. Die Ammoniaksalze und die Salpetersäure zersetzen sich dann gegenseitig in Stickstoff, Wasser und Chlor. Es bleiben dann nur die salpetersauren und oxalsauren Salze der Basen zurück, welche beim Behandeln des Kalksteins mit Salmiak aufgelöst wurden.

Zunächst dampft man in einer Glasschale ab und bringt die Flüssigkeit erst dann in eine Platinschale, sobald alles Chlor entwichen und nur noch Salpetersäure vorhanden ist. Nach dem Abdampfen zur Trockne glüht man und löst die Magnesia und die Alkalien in salpetersaurem Ammoniak auf, während Eisen und Mangan zurückbleiben.

Letztere bestimmt man durch Glühen und trennt durch Schwefelsäure.

In der Auflösung bestimmt man die Alkalien nach der § 120 und § 121 beschriebenen Methode, nachdem das salpetersaure Ammoniak durch Abdampfen und schwaches Glühen verjagt worden ist.

Es kann sich auch zuweilen schwefelsaurer Kalk im Kalkstein vorfinden, z. B. wenn derselbe mit Gyps gemeinschaftlich vorkommt; dann bestimmt man die Schwefelsäure durch Ausfällen mit einigen Tropfen salpetersauren Baryt, wenn man an dem Punkte der Analyse angelangt ist, wo man Salpetersäure zu der salmiakhaltigen Lösung gesetzt hat.

Man muss dann den weiteren Gang der Analyse in der Weise modificiren, wie dies § 147 angegeben worden ist.

149. — Untersuchung des Thones und der anderen fremden

Bestandtheile. — Der auf dem Filter nach der Trennung der Chlorüre zurückgebliebene Rückstand enthält: 1. den Pyrit, 2. die Silicate.

Man muss vor Allem den Rückstand wägen. Zu diesem Zwecke trocknet man das Filter und seinen Inhalt bei 50°, löst mit Hülfe eines Pinsels den Rückstand vorsichtig vom Filter und lässt ihn in einen Tiegel fallen, verbrennt das Filter auf dem Deckel, wägt und erfährt auf diese Weise die Gesammtmenge des Thones, der Silicate u. s. w. und zwar in dem Zustande, in welchem sie sich im Kalksteine befinden. Man bringt dann Alles in einen, etwas unterchlorige Säure enthaltenden Ballon. Der Pyrit löst sich auf; man kocht, um den Ueberschuss des Reagens zu verjagen, setzt Wasser zu, filtrirt, fällt mit salpetersaurem Baryt, wägt den schwefelsauren Baryt und kann hieraus die Menge des Pyrits berechnen.

Um die Silicate zu bestimmen, ist es nöthig, den von der Zersetzung durch unterchlorige Säure herrührenden Rückstand mit Fluorwasserstoffsäure zu behandeln. Beim Verdampfen muss sich alles auflösen. Setzt man jetzt etwas Schwefelsäure zu und verdampft auf's Neue, so kann man sämmtliche Fluorwasserstoffsäure leicht austreiben. Die Sulphate werden in Wasser gelöst, die Lösung wird erhitzt, mit Ammoniak versetzt und mit oxalsaurem Ammoniak der Kalk ausgefällt.

Enthält das verdampfte und geglühte Filtrat Alkalien und Magnesia, so bleibt ein Rückstand von schwefelsauren Salzen. Durch Behandeln mit salpetersaurem Baryt führt man dieselben in Nitrate über, verwandelt dieselben durch Oxalsäure in Oxalate, führt letztere in Carbonate über und trennt die Magnesia von den Alkalien in der schon beschriebenen Weise.

Man besitzt so alle nöthigen Angaben, um die Zusammensetzung des untersuchten Kalksteins berechnen zu können.

150. — **Bestimmung der Kohlensäure in Kalksteinen.** — Die Gegenwart von Wasser und anderer flüchtiger Stoffe macht die Bestimmung der Kohlensäure durch Glühen unmöglich. Will man deren Menge genau kennen, so muss man eine directe Bestimmung ausführen.

Ich empfehle hierzu die in § 50 beschriebene Methode mit Hülfe des in Fig. 24 dargestellten Apparates von Schlösing, welcher Seite 49 ausführlich besprochen worden ist.

Man wägt 2 bis 3 Gr. feingepulverten Kalkstein genau ab, füllt den Ballon B zur Hälfte mit Wasser und erhitzt zum Kochen. Nachdem man das T geschlossen, lässt man den Ballon erkalten,

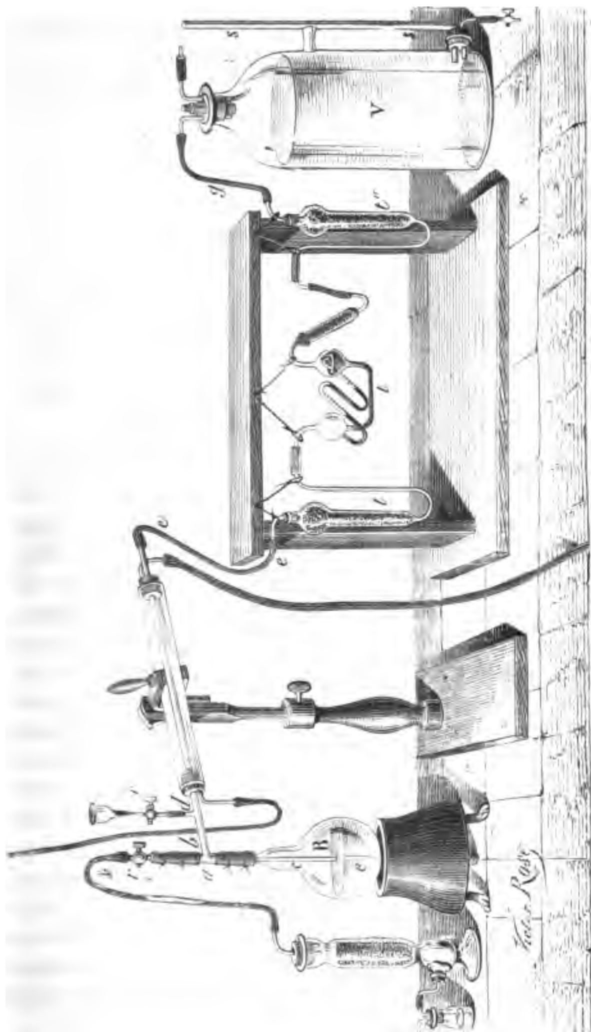


Fig. 24.
Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure in Kalksteinen.

indem man denselben in kaltes Wasser stellt, füllt denselben mit kohlensäurefreier Luft, entfernt das T, führt den Kalkstein ein, schliesst wieder und setzt den Ballon mit den Absorptionsröhren t, t' und t'' und dem Aspirator in Verbindung. Hierauf setzt man langsam mit Hülfe des Glashahnes r' die zur Zersetzung nöthige Säure zu und erhitzt unter Berücksichtigung der in § 50 gegebenen Vorsichtsmassregeln.

C. Analyse des Düngerkalkes.

151. — **Bestimmung des Aetzkalkes.** — Die Bestimmung des Wassers, der Kohlensäure und des in Säuren unlöslichen Rückstandes werden in der in dem vorhergehenden Kapitel beschriebenen Weise ausgeführt.

Folgendes ist die einfachste Methode, um die in einem Düngerkalke vorhandene Menge freien Kalkes zu bestimmen.

War der Kalk gesindert oder vielleicht gar geschmolzen — beides schlechte Eigenschaften eines zu landwirthschaftlichen Zwecken bestimmten Kalkes — so muss man denselben möglichst schnell fein zerreiben. Von diesem feinen Kalkpulver wägt man 2 bis 3 Gr. ab und bringt sie in einen 150 bis 200 Cc. fassenden Ballon. Andererseits bereitet man eine Lösung von salpetersaurem Ammoniak von mittlerer Concentration, kocht, um alle Kohlensäure auszutreiben, welche dieselbe möglicherweise enthalten könnte, giesst sie noch heiss in den die gewogene Substanz enthaltenden Ballon und verschliesst mit einem Korke. Man schüttelt während einiger Minuten um, damit die Reaction schneller von Statten gehe. Je nach dem Zustande der Vertheilung erfordert die Zersetzung mehr oder weniger Zeit. Ist dieselbe beendet, so muss der Rückstand immer etwas gelatinös sein und kann man dann absetzen lassen. Hierauf decantirt man unter Zusatz von ausgekochtem Wasser so lange, bis die ammoniakalische Lösung des salpetersauren Kalkes entfernt ist und man den Rückstand auf ein Filter bringen und vollständig mit heissem destillirtem Wasser auswaschen kann. Dann fällt man das Filtrat mit oxalsaurem Ammoniak im Ueberschuss.

Alle diese Operationen müssen möglichst schnell und, so viel als thunlich, unter Vermeidung des Luftzutrittes geschehen, damit das Ammoniak nicht Kohlensäure absorbire und sich kein

kohlensaurer Kalk mit den Silicaten niederschlage. Andererseits muss man das Auswaschen des unlöslichen Rückstandes nicht unnöthig lange fortsetzen, da sich das in Gegenwart eines Ueberschusses von Basen gebildete Kalksilicat leicht mit Wasser zersetzt. Auch mit dem Ausfällen der Lösung durch oxalsaures Ammoniak darf man nicht zögern, da sich sonst sehr harte Krystalle von kohlensaurem Kalke absetzen, welche dem Glasgefässe anhaften und die man nur mit Hülfe einer Säure entfernen kann.

Das Gewicht des geglühten oxalsauren Kalkes giebt uns die Menge des in der Probe vorhandenen Aetzkalkes.

Will man die Analyse vollständiger ausführen, so bestimmt man die Magnesia und die Alkalien nach den beschriebenen Methoden und wendet das im Kapitel der Silicatanalyse Gesagte auf die Untersuchung des in salpetersaurem Ammoniak unlöslichen Rückstandes an, welcher sich in Säuren entweder ganz löst oder welcher gallertartig erstarrt.

D. Analyse des Scheideschlammes der Zuckerfabriken.

152. — **Bestimmung des Wassers und des Kalkes.** — In den Gegenden, wo die Zuckerfabriken eine grosse Entwickelung genommen haben, wird der Landwirthschaft unter dem Namen Scheide- oder Defecationsschlamm ein Produkt geliefert, welches sehr wechselnde Mengen von Kalk, Phosphorsäure, Kali und Stickstoff enthält.

Die Analyse dieses werthvollen Abfalles wird in folgender Weise ausgeführt:

Man trocknet 50 Gr. bei 110°, der Gewichtsverlust ergiebt das Wasser. 10 Gr. Trockensubstanz, welche je nach dem Wassergehalte 20 bis 30 Gr. frischem Scheideschlamm entsprechen, werden mit Salpetersäure behandelt und die Flüssigkeit nach der Filtration bis auf 250 Cc. verdünnt. In 25 Cc. bestimmt man den Kalk durch oxalsaures Ammoniak unter Einhaltung der beschriebenen Vorsichtsmassregeln.

153. — **Bestimmung der Phosphorsäure.** — Man misst 50 Cc., concentrirt auf $^1/_5$ und fällt mit molybdänsaurem Ammoniak (§ 67) in Gegenwart eines Ueberschusses von Salpetersäure. Die Phosphorsäure wird als pyrophosphorsaure Magnesia gewogen.

154. — **Bestimmung des Kali's.** — In 50 Cc. Lösung wird

das Kali, nach Abscheidung des Kalkes, Eisens und der Thonerde, mit Hülfe von Platinchlorid oder überchlorsaurem Ammoniak bestimmt.

155. — **Bestimmung des Stickstoffs.** — Man mischt 2 bis 3 Gr. des frischen Scheideschlammes mit Natronkalk und verbrennt nach Will und Varrentrapp (§ 27).

E. Analyse des Mergels.

156. — Der landwirthschaftliche Werth eines Mergels hängt der Hauptsache nach von seinem Gehalte an kohlensauren Kalk ab. Man kann sich demnach in den meisten Fällen mit einer Bestimmung der Kohlensäure und des Kalkes, nach den ausführlich beschriebenen Methoden, begnügen. — Will man eine vollständige Analyse ausführen, so befolgt man den bei der Untersuchung der Kalksteine und des Thones angegebenen Weg und kann auf diese Weise alle zur Kenntniss der Zusammensetzung eines Mergels nöthigen Bestimmungen vornehmen.

VII. Aufsuchung der der Fruchtbarkeit eines Bodens schädlichen Stoffe.

157. — **Gründe der Unfruchtbarkeit eines Bodens.** — Ein Boden kann sehr verschiedener Gründe wegen unfruchtbar sein; dieselben stehen entweder mit dessen physikalischer Beschaffenheit, oder mit seiner chemischen Natur in Verbindung. Wir haben uns hier natürlich nur mit den die Unfruchtbarkeit bedingenden chemischen Ursachen zu beschäftigen. Sie können zweierlei sein: entweder fehlen der Ackerkrume gewisse der Vegetation unentbehrliche Elemente, als Kalk, Kali, Phosphorsäure, Stickstoff, oder dieselbe enthält den Pflanzen schädliche Stoffe, sei es nun, dass dieselben durch die Menge, in welcher sie sich vorfinden, oder durch ihre chemische Natur eine schädliche Wirkung ausüben.

Eine sorgfältig ausgeführte chemische Analyse, deren ausführlichen Gang wir zu Anfang dieses Kapitels besprochen haben und auf welchen wir nicht wieder zurückkommen, lehrt uns einen etwaigen Mangel an einem der Nährstoffe kennen. Wir begnügen uns demnach mit der Besprechung des zweiten Theiles der Frage.

Ein Ueberschuss eines Nährstoffes kann schädlich wirken, wie wir dies z. B. in manchen Böden Ungarns und Indiens antreffen, welche in Folge eines Ueberschusses an Nitraten geradezu unfruchtbar sind. Viel häufiger jedoch bieten sich dem Chemiker folgende Fälle zur Untersuchung dar: 1. Sauer reagirende organische Substanzen (Torf-, Haideböden u. s. w.); 2. zu grosse Menge Kochsalz; 3. Eisenoxydulsalze; 4. Schwefeleisen. Wir wollen in Folgendem die einzelnen Fälle besprechen.

158. — **Saure Reaction des Bodens und Eisenoxydulsalze.** — Erschöpft man gewisse Böden mit destillirtem Wasser, so erhält man eine saure Lösung, welche Lakmustinktur deutlich röthet. Ist ein solcher Boden als wenig fruchtbar oder unfruchtbar bezeichnet, so kann man sicher sein, dass die Unfruchtbarkeit durch die vorhandene Säure bedingt ist. In solchen Fällen muss man sich überzeugen, ob neben den von der Zersetzung der organischen Stoffe herrührenden Säuren nicht auch noch schwefelsaures Eisenoxydul vorhanden ist. Es genügt hierzu, die Lösung zu verdampfen und im schwach geglühten Rückstand mit den gewöhnlichen Reagentien, die Anwesenheit der Schwefelsäure und des Eisens zu suchen. Die Anwendung von Kalk, Mergel in genügender Menge, die der Kalisalze, der Asche empfiehlt sich zur Verbesserung derartiger Böden.

159. — **Kochsalz.** — Die schönen Untersuchungen Völker's[1]), welche vielfach bestätigt worden sind durch die Analysen der, die im östlichen Frankreich gelegenen Salinen umgebenden Erden[2]), haben gezeigt, dass ein Ackerboden gänzlich unfruchtbar wird, sobald der Salzgehalt 0.1 % übersteigt.

Um das Kochsalz zu bestimmen, verfahre ich in folgender Weise: 50 Gr. Erde werden in dem Schlösing'schen Apparate (Fig. 25) mit 200 bis 250 Cc. Wasser ausgelaugt, welches man sehr langsam durchfliessen lässt. Man misst die Gesammtmenge und bestimmt in 50 Cc. das Chlor mit Hülfe einer titrirten Silberlösung (0.002 Gr. bis 0.003 Chlor pro Cc.), nachdem man mit Salpetersäure angesäuert hat.

160. — **Schwefeleisen.** — Gewisse Thonböden, besonders die dem Lias angehörenden bläulichen Thonlager, enthalten manch-

---

1) On same Causes of improductiveness of soils — Journal de Soc. r. d'Agr. d'Angleterre. 1865.

2) Grandeau: La Soudière de Dieuze et les inondations des prairies salées de la Seille. Paris. 1872.

mal so bedeutende Mengen von Schwefeleisen, dass sie so lange vollständig unfruchtbar bleiben, bis durch die Einwirkung der Luft sämmtliches Schwefeleisen oxydirt worden ist. Nachdem man einen derartigen Boden zur Zerstörung der Carbonate mit verdünnter Salpetersäure behandelt hat, führt man den gewaschenen Rückstand

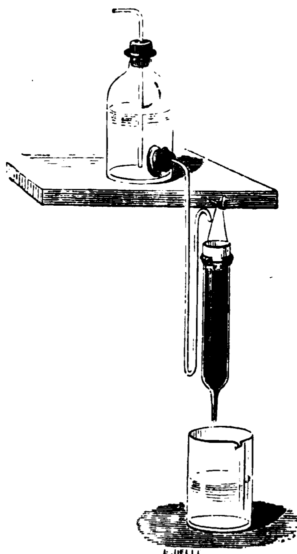


Fig. 25.
Bestimmung des Kochsalz im Ackerboden.

in einen Ballon ein, in welchem man mit unterchloriger Säure behandelt und den Schwefel bestimmt, wie dies § 136 beschrieben worden ist. In den Böden, welche Schwefeleisenverbindungen oder Eisenoxydulsalze enthalten, muss das Tiefackern mit grosser Vorsicht ausgeführt werden.

VIII. Analyse der Wässer.

161. — Allgemeine Methode. — In den landwirthschaftlichen Laboratorien hat man häufig die Analysen von Quell-, Brunnen-, Flusswasser, welche Menschen und Thieren zum Getränke dienen, ferner Analysen von Drainwässern und zur Irrigation verwendeten Wässern auszuführen. Wir beginnen damit die allgemein gültige

Methode der Untersuchung aller natürlichen Wässer aufzustellen, und am Schluss einige specielle Fälle zu besprechen.

Bei der Wasseranalyse muss man zunächst zwei Bestimmungen unterscheiden: Die Bestimmung der im Wasser gelösten Gase und der in Auflösung vorhandenen festen Stoffe. Die Menge des reinen Wassers wird stets durch Differenz bestimmt.

Man kann nun entweder mit Schwefelwässern (Verunreinigung durch Abtritte, Dünger- und Jauchengruben u. s. w.), oder mit an Schwefelverbindungen freien Wässern zu thun haben. Der Geruchssinn ist das beste Reagens, um uns über die Kategorie aufzuklären, zu welcher dieses oder jenes Wasser gehört.

A. Analyse der Gase.

162. — **Bestimmung der Gase.** — Erster Fall. — Schwefelfreie Wässer. — Man tarirt einen Ballon von 2 bis 2½ Liter und füllt ihn mit dem zu analysirenden Wasser. Sollte dasselbe schon bei der gewöhnlichen Temperatur einen Theil der Gase entwickeln, welche im Wasser gelöst sind, so muss man direct mit der Flasche, welche die Probe enthält, operiren. Die in einem solchen Falle zu befolgenden Regeln besprechen wir weiter unten. Der Ballon wird bis an den Rand gefüllt und der Kork aufgesetzt; dieser trägt ein Entwickelungsrohr, das in einem Kautschukschlauch endet. Der Ueberschuss des Wassers wird demnach in das Ableitungsrohr gedrängt und vertreibt so die in demselben befindliche Luft. Hierauf wägt man den Ballon wieder und erfährt so durch Differenz die der Analyse unterzogene Wassermenge. Der Ballon wird jetzt erhitzt und die Flamme je nach der Stärke der Gasentwickelung geregelt. In Folge der Erwärmung dehnt sich das Wasser aus, es steigt zum Theil bis in den Masscylinder und die Gase beginnen zu entweichen. Der Inhalt des Ballons muss sehr schnell zum Kochen gebracht und lange Zeit darin erhalten werden, damit das in den Masscylinder übergetretene Wasser ebenfalls zum Kochen kommt. Verschiedener Gründe halber muss man das Kochen ziemlich lange fortsetzen: erstens, weil die letzten Spuren Kohlensäure sehr schwer auszutreiben sind, zweitens, weil das Wasser des Masscylinders Kohlensäure absorbiren kann und weil drittens diese Absorption besonders während des Erkaltens des im Masscylinder befindlichen Wassers stattfinden wird.

Hat man ein bei gewöhnlicher Temperatur Gas entwickelndes

Wasser zu untersuchen, so muss man, wie wir oben gesagt, ein Umfüllen vermeiden und direct die Probeflasche erhitzen. Um in diesem Falle das Wasser mit dem Masscylinder in Verbindung zu setzen, bedient man sich eines hohlen Korkziehers, der mit einem doppeltdurchbohrten Hahne versehen ist, welchen man mit einem Kautschuk verbinden kann. Eine gute Kautschukröhre ist einer Glasröhre vorzuziehen, da nach beendeter Operation erstere leichter aus dem Masscylinder gezogen werden kann. Es ist selbstverständlich, dass der Korkzieher nicht bis in das Wasser tauchen darf. Um in diesem Falle die Menge des analysirten Wassers zu bestimmen, markirt man den Punkt, bis zu welchem die Flasche gefüllt war und misst dieses Volumen nach beendigter Analyse.

Sobald der Masscylinder genügend erkaltet, misst man das Gas über Wasser. Dann bringt man dasselbe in die Quecksilberwanne, verdrängt das Wasser so vollständig als möglich, führt ein Stück Aetzkali ein, schüttelt um, lässt das Kali genügend lange einwirken und misst auf's Neue über Wasser. Die Differenz zwischen der ersten und zweiten Messung entspricht der Menge der Kohlensäure.

Die Kohlensäurebestimmung kann auch nach der § 50 angegebenen Methode ausgeführt werden.

Um den Sauerstoff zu bestimmen, kann man verschiedene Wege einschlagen, ich ziehe vor, denselben durch ammoniakalisches Kupferchlorür absorbiren zu lassen. Diese Absorption geht eben so schnell von Statten, wie die der Kohlensäure durch Aetzkali.

Das nach der Absorption des Sauerstoffs zurückbleibende Gas ist Stickstoff. Man muss schliesslich natürlich die nöthigen Correctionen bezüglich der Temperatur und des Barometerstandes vornehmen.

Zweiter Fall. — Schwefelhaltige Wässer. — In den schwefelwasserstoffhaltigen Wässern hat man, ausser dem Schwefelwasserstoff, nur auf Stickstoff und Kohlensäure Rücksicht zu nehmen, da der Sauerstoff im Beisein von Schwefelwasserstoff verschwindet. Die Analyse der in einem Schwefelwasser enthaltenen Gase zerfällt demnach in zwei Operationen. Die Bestimmung des Stickstoffs und der Kohlensäure wird ganz in der beschriebenen Weise ausgeführt, nur muss man auf das Quecksilber des Masscylinders etwas essigsaures Blei bringen. Man muss auch bei dieser Bestimmung ein Umfüllen vermeiden und mit der Probeflasche direct operiren.

163. — Bestimmung des freien und gebundenen Schwefel-

wasserstoffs. — Man bohrt in den Kork der nicht geöffneten Flasche eine Oeffnung, welche ein Ableitungsrohr aufnimmt, das aber nicht in die Flüssigkeit tauchen darf. Durch eine zweite Oeffnung führt man ein bis auf den Boden der Flasche reichendes Glasrohr ein, welches man mit einem Wasserstoffentwickelungsapparat verbindet. Das Entwickelungrohr steht mit einem gewogenen Liebig'schen Kaliapparat in Verbindung, welcher saures essigsaures Blei enthält und an welchen eine Will- und Varentrapp'sche, mit ammoniakalischer Chlorbaryumlösung gefüllte, gewogene Absorptionsröhre gefügt ist. Nachdem man einige Zeit den Wasserstoffstrom unterhalten hat, erwärmt man die Flasche im Wasserbade, indem man fortwährend Wasserstoff durchstreichen lässt.

Sobald sich die Bleilösung beim Durchgang der Gase nicht mehr dunkel färbt, so hält man die Operation an. Man wägt beide Absorptionsröhren und erhält so das Gewicht des freien Schwefelwasserstoffs und der Kohlensäure.

Um die Menge des gebundenen Schwefelwasserstoffs zu erfahren, fügt man einen mit essigsaurem Blei, das man mit Essigsäure angesäuert hat, frisch gefüllten Absorptionsapparat an das Entwickelungsrohr der Flasche, stellt den Wasserstoffentwickelungsapparat bei Seite und lässt etwas reine Essigsäure durch die Glasröhre in das Wasser fliessen, welche den Schwefelwasserstoff und die Kohlensäure aus ihren Verbindungen frei macht. Nach Beendigung der Gasentwickelung wägt man die Will- und Varentrapp'sche Röhre und erfährt so die Menge der gebundenen Kohlensäure.

Das im Liebig'schen Kugelapparat gebildete Schwefelblei filtrirt man ab. Sollte ein Theil so fest an den Glaswandungen haften, dass man denselben nicht losbringen könnte, so löst man das Schwefelblei in einigen Tropfen Salzsäure auf, verdampft die Lösung unter Zusatz von etwas Schwefelsäure zur Trockne, setzt das Filter mit dem Schwefelblei zu und glüht nach vorherigem Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure und Schwefelsäure. Multiplicirt man das erhaltene Gewicht mit $\frac{17}{120}$, so erfährt man die Menge des Schwefelwasserstoffs.

In den meisten Fällen kann man die Menge des in einem Wasser enthaltenen Schwefels (Schwefelwasserstoff und Schwefelalkalien) mittelst einer titrirten Jodlösung unter Zuhülfenahme von Stärkekleister bestimmen.

B. Analyse der festen Substanzen.

164. — **Vorläufige Analyse.** — Durch eine vorläufige Analyse können wir uns über die Qualität eines Wassers genügend aufklären, um z. B. zu entscheiden, ob das Wasser trinkbar ist, ob man es zum Speisen der Dampfkessel verwenden kann oder ob es in den Leitungsröhren Krusten absetzt. Wir wollen demnach diese vorläufige Prüfung etwas ausführlicher besprechen.

Zunächst ist zu bemerken, dass alle Reagentien von ganz vorzüglicher Reinheit sein müssen. Bei der Wasseranalyse muss man mit um so grösserer Genauigkeit verfahren, als hierbei eine Controle der Analyse, durch Berechnung von Formeln, natürlich vollständig abgeht.

Man beginnt damit, einen halben Liter Wasser in einem Ballon während einer halben Stunde zu kochen. Nach dieser Zeit kann man sicher sein, dass sich alle Gase entwickelt und dass sich sämmtliche Salze, die die Kohlensäure in Lösung hielt, niedergeschlagen haben. Man decantirt mit Vorsicht, was sehr leicht auszuführen ist, da sich der kohlensaure Kalk krystallinisch absetzt, filtrirt, trocknet, löst den Niederschlag vom Filter los, verbrennt letzteres für sich und fügt die Asche zum Filterinhalt. Nachdem man alles mit einigen Tropfen kohlensaurem Ammoniak befeuchtet hat, trocknet man und glüht ungefähr bei 300°.

Dieser Rückstand bildet den „ersten Absatz". Er besteht der Hauptsache nach aus kohlensaurem Kalke, Eisenoxyd und Kieselsäure und enthält manchmal etwas Magnesia. Durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Salpetersäure kann man die Menge des kohlensauren Kalkes und der fremden Bestandtheile schätzen. Das Gesammtgewicht des „ersten Absatzes" ist insofern von Wichtigkeit, als es uns den Reichthum eines Wassers an Substanzen giebt, welche die Röhren einer Wasserleitung verstopfen können.

Hierauf verdampft man den Rest des gekochten Wassers in einer tarirten Platinschale, und zwar gegen Ende der Operation auf dem Wasserbade. Das Gewicht der Schale ergiebt uns das Gesammtgewicht des „zweiten und dritten Absatzes." Nachdem man den Rückstand mit Wasser, welches $^1/_8$ Alkohol von 40° enthält, gewaschen hat, wägt man abermals und erfährt so die Menge des „zweiten Absatzes." Dieser besteht der Hauptsache

nach aus schwefelsaurem Kalke und Thonerde. Man weiss, dass der schwefelsaure Kalk schon bei gewöhnlichem Druck wenig löslich im Wasser ist, unter einem Druck von 3 bis 4 Atmosphären wird er aber vollständig unlöslich und bildet die Incrustationen der Dampfkessel. Wenn der mit Salpetersäure behandelte „zweite Absatz" keinen Rückstand hinterlässt, so beweist dies die Abwesenheit der Kieselsäure. Ist Eisen und Thonerde vorhanden, so bildet Ammoniak einen Niederschlag. Oxalsaures Ammoniak und Chlorbaryum dienen uns zum Nachweise des schwefelsauren Kalkes.

In der Lösung des „dritten Absatzes" sucht man dann die Gegenwart von Chlor, Schwefelsäure, Magnesia, Kali und Natron u. s. w. Wie wir schon oben gesagt haben, genügt eine in vorstehender Weise ausgeführte vorläufige Analyse, um die Güte eines Wassers in Bezug auf seine Verwerthbarkeit in der Industrie und in der Hauswirthschaft beurtheilen zu können. Man weiss, dass ein Wasser, um trinkbar zu sein, abgesehen von anderen Bedingungen, wenigstens 150 Milligr. kohlensauren Kalk pro Liter enthalten muss. Steigt diese Menge auf 250 Milligr., so wird das Wasser incrustirend. Für den landwirthschaftlichen Gebrauch muss ein Wasser kieselsäurehaltig sein, auch ist es wünschenswerth, dass „der zweite Absatz" (unlösliche Salze, Gyps) sehr gering sei und hauptsächlich aus Kieselsäure bestehe.

165. — **Vollständige Analyse.** — Die vollständige Analyse eines Wassers wird im Princip so ausgeführt wie die vorläufige Analyse, nur verwendet man in diesem Falle 10 statt $^1/_2$ Liter und nimmt die quantitative Untersuchung der verschiedenen Absätze vor.

Zehn Liter Wasser werden zu diesem Behufe in einem 12 Liter fassenden Ballon während ungefähr $^3/_4$ Stunden gekocht. Nach dieser Zeit schliesst man den Brenner und lässt erkalten, während man dem Ballon eine solche Neigung giebt, dass man das Wasser decantiren kann, ohne den Absatz aufzurühren, welcher oft sehr beträchtlich ist und sich sehr leicht trennen lässt. Das Wasser wird dann in einer grossen tarirten Platinschale auf dem Sandbade abgedampft. Um die Abdampfung zu befördern, wird die Schale tief in den Sand eingegraben und für einen guten Abzug der Dämpfe gesorgt.

Den Rückstand sammelt man auf einem kleinen Filter, wäscht mit destillirtem Wasser nach und sucht mit Hülfe eines aus feinem Platindraht gebildeten Pinsels die an dem Glase haftenden Kalktheilchen loszulösen. Gewöhnlich ist dies jedoch nicht vollständig

möglich und man muss zu einigen Tropfen Essigsäure seine Zuflucht nehmen, welche man nach allen Richtungen hin mit der Glaswand in Berührung kommen lässt. Das Waschwasser und die essigsaure Lösung dampft man in einem tarirten Platintiegel zur Trockne, glüht, um alle Kohle zu verbrennen, fügt den ebenfalls geglühten Rückstand des Filters hinzu, befeuchtet mit einigen Tropfen kohlensaurem Ammoniak, um den Aetzkalk wieder in Carbonat überzuführen, erhitzt bis ungefähr 300° und wägt. Die Gewichtszunahme des Tiegels giebt uns die Menge des „ersten Absatzes."

Kehren wir zu der Abdampfung zurück. Nähert sich dieselbe dem Ende, so bringt man die Schale auf's Wasserbad, um das Spritzen der Flüssigkeit zu vermeiden. Schliesslich wägt man den Rückstand und erfährt das Gewicht des „zweiten und dritten Absatzes." Hierauf löst man mit Hülfe von alkoholisirtem Wasser ($^1/_3$ Alkohol von 40°) und unter schwachem Erwärmen auf dem Wasserbade sämmtliche lösliche Salze auf, trocknet und wägt den Rückstand. So erfährt man das Gewicht des „zweiten Absatzes" (unlösliche Salze) und durch Differenz das des dritten (lösliche Salze).

Wir wenden uns jetzt zur Beschreibung der zur Analyse der verschiedenen Absätze einzuschlagenden Methoden.

166. — **Analyse des ersten Absatzes.** — Man beginnt damit, denselben zu glühen, um den kohlensauren Kalk in Aetzkalk zu verwandeln, man wägt und notirt ebenfalls den Gewichtsverlust, was uns über die Menge der vorhandenen kohlensauren Salze eine nützliche Angabe liefert. Der erste Absatz kann enthalten:

Kieselsäure,	Kalk,
Thonerde,	Magnesia.
Eisenoxyd,	

Man dampft jetzt den Rückstand unter Zusatz von Salpetersäure zur Trockne, erwärmt auf dem Sandbade allmälich bis auf 200—250° und lässt die Schale so lange auf demselben, bis ein in Ammoniak getauchter und über die Schale gehaltener Glasstab anzeigt, dass alle überschüssige Salpetersäure entfernt ist. Die Erwärmung kann so weit getrieben werden, bis die Entwickelung von Untersalpetersäure beginnt. Dann hat man in der Schale:

Kieselsäure,	Salpetersauren Kalk,
Thonerdehydrat,	Salpetersaure Magnesia,
Eisenoxyd,	Untersalpetersaure Magnesia.

167. — **Bestimmung der Kieselsäure.** — Zur Abscheidung

der Kieselsäure befeuchtet man die Masse mit salpetersaurem Ammoniak, erwärmt und wiederholt die Anwendung des Ammoniaknitrates bis sich keine ammoniakalischen Dämpfe mehr entwickeln, deren Menge gewöhnlich der der gebildeten untersalpetersauren Magnesia proportional ist. In dem Falle, wo die Behandlung mit salpetersaurem Ammoniak eine Ammoniakentwickelung nicht bewirkt hätte, muss man mit Wasser aufnehmen, umrühren und einen Tropfen verdünntes Ammoniak zusetzen. Es darf sich dann keine Trübung in der Flüssigkeit bilden und der Geruch nach Ammoniak muss andauern. In diesem Falle ist man sicher, dass keine Thonerde und kein Eisenoxyd in Lösung geblieben ist. Dann erwärmt man die Flüssigkeit zum Kochen, decantirt auf ein Filter und wäscht den Rückstand in der Schale mehrmals mit kochendem Wasser aus. Sobald das Auswaschen beendet, löst man Eisenoxyd und Thonerde[1]) in Salpetersäure auf, wäscht die zurückbleibende Kieselsäure aus, trocknet, glüht und erhält so das Gewicht der Kieselsäure.

168. — **Trennung und Bestimmung von Eisenoxyd und Thonerde.** — Die salpetersauren Salze von Eisen und Thonerde werden in einem tarirten Platintiegel abgedampft, geglüht und der Rückstand wird gewogen. Dann löst man die beiden Oxyde so vollständig als möglich vom Tiegel los, bringt sie in ein tarirtes Platinschiffchen und bestimmt durch Wägung genau die zur Zersetzung verwendete Menge. Das Platinschiffchen wird dann mit Hülfe eines Platinbleches in ein Platin- oder Porcellanrohr eingeführt, welches sich stark geneigt in einem Gasofen mit mehreren Brennern (Fig. 26) befindet, oder, welches, sobald man ein Platinrohr besitzt, direct durch eine Gasflamme erhitzt werden kann.

Die Operation wird ganz so ausgeführt, wie sie § 96 beschrieben worden ist. Nachdem man im Wasserstoffstrom hat erkalten lassen, entfernt man das Schiffchen, glüht und wägt. Der Gewichtsverlust entspricht der Menge des Eisenoxydes. Man weiss, dass die Thonerde nur in sehr geringen Spuren in den Wässern vorhanden ist, man muss sich hüten, sie nicht mit phosphorsaurem Kalk zu verwechseln. Der Zusatz von molybdänsaurem Ammoniak zu der salpetersauren Lösung des Rückstandes giebt

[1]) Wenn sich neben dem Eisenoxyd Manganoxyd vorfindet so bleibt dasselbe mit der Kieselsäure ungelöst zurück. Man trennt dieselben mit Hülfe von Schwefelsäure und Nitro-Oxalsäure. Durch Abdampfen der erhaltenen Lösung, Glühen und Wägen erfährt man die Menge des Mangans.

uns an, ob die Thonerde rein oder mit phosphorsaurem Kalk gemischt ist.

169. — **Trennung von Kalk und Magnesia.** — Beide Basen befinden sich als Nitrate in der Auflösung. Man fällt die neutrale und verdünnte Lösung mit oxalsaurem Ammoniak, filtrirt nach mehrstündigem Absetzen und wägt den oxalsauren Kalk als Aetzkalk.

Das Filtrat wird verdampft, der Rückstand schwach zur Vertreibung der Ammoniaksalze erhitzt. Dann nimmt man mit Wasser auf, setzt einen Ueberschuss von Oxalsäure zu und dampft ab. Schon während der Abdampfung entweicht die Salpetersäure und gegen

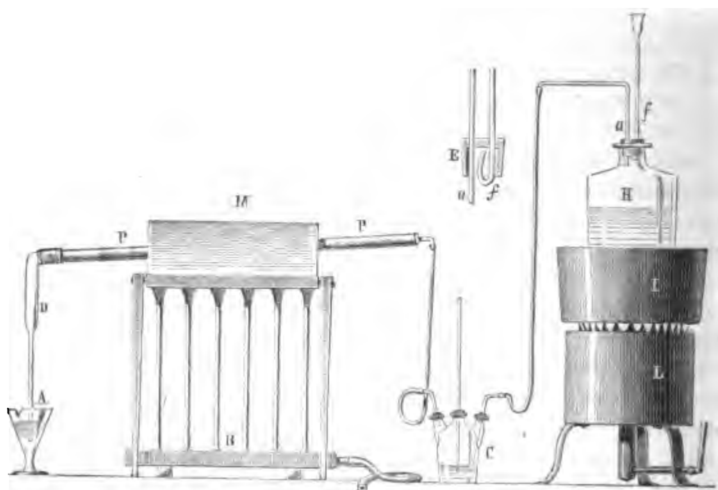


Fig. 26.
Apparat zur Trennung von Eisenoxyd und Thonerde.

Ende der Operation beginnt die Oxalsäure zu sublimiren. Hierauf werden die Oxalate durch schwaches Glühen zerstört und die Magnesia gewogen. Nach der Wägung löst man dieselbe in salpetersaurem Ammoniak auf und findet manchmal Spuren von Mangan, welche die Magnesia begleiteten.

170. — **Analyse des zweiten Absatzes.** — Der zweite Absatz ist in der grossen Platinschale gewogen worden, in welcher man die Abdampfung vorgenommen hat, die Analyse darf aber nicht in der Platinschale fortgesetzt werden. Nachdem man den Rück-

stand gewogen, dessen Gesammtgewicht man kennen muss, da der Gyps oft hartnäckig an dem Metall haften bleibt, löst man die ganze Masse von der Schale los, stellt das Salzgemisch vorläufig bei Seite und wäscht die Platinschale mit Essigsäure aus. Die so erhaltene essigsaure Lösung wird abgedampft und der mit kohlensaurem Ammoniak befeuchtete Rückstand geglüht. Man fügt den vorläufig bei Seite gestellten Rückstand hinzu, trocknet bei 100° auf dem Sandbade und wägt. Hierauf glüht man stark, um alle flüchtigen Stoffe zu vertreiben, welche aus Wasser und Kohlensäure bestehen; letztere rührt von der kohlensaure Magnesia und dem kohlensaurem Kalke her.

Der zweite Absatz kann enthalten:

	Kieselsäure,	Schwefelsauren Kalk,
	Eisenoxyd,	Kohlensauren Kalk,
Sehr selten {	Thonerde,	Kohlensaure Magnesia.
	Phosphorsauren Kalk,	

Nach dem Glühen wird mit Salpetersäure behandelt und abgedampft, dann mit salpetersaurem Ammoniak aufgenommen und lange gewaschen, da sich der schwefelsaure Kalk nur sehr langsam auflöst. Der Rückstand besteht aus:

Kieselsäure,
Thonerde,
Eisenoxyd,

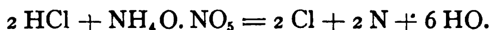
welche man nach den angegebenen Methoden trennt. Die Lösung enthält:

Salpetersauren Kalk,
Salpetersaure Magnesia,
Schwefelsauren Kalk.

171. — **Bestimmung des Kalkes und der Schwefelsäure.** — Man fällt den Kalk in der Lösung durch oxalsaures Ammoniak, indem man jeden unnöthigen Ueberschuss vermeidet, lässt absetzen, filtrirt, macht das Filtrat stark salzsauer und fällt mit salpetersaurem Baryt, den man tropfenweise bis zur vollständigen Ausfällung zusetzt. Nach dem vollständigen Absetzen des schwefelsauren Baryts decantirt man und wäscht den Rückstand wiederholt mit heissem Wasser aus, indem man nach jedesmaligem Auswaschen wieder absetzen lässt. Nach dem Trocknen glüht man den schwefelsauren Baryt und das Filter, bis dasselbe vollständig verbrannt ist und wägt. Wenn man jetzt in den Tiegel einen Tropfen concentrirte Salpetersäure fallen lässt, glüht und wieder wägt, so darf man keine Gewichtsveränderung constatiren. Ferner befeuchtet man den

schwefelsauren Baryt mit ein wenig Wasser, wäscht durch Decantation aus, trocknet und glüht auf's Neue. Auch nach dieser Operation darf sich kein Gewichtsverlust zeigen, sollte dies jedoch der Fall sein, so ist es das zuletzt gefundene Gewicht, welches die exacte Menge des schwefelsauren Baryts anzeigt.

Die in diesem Theile der Analyse zuzusetzende Salzsäuremenge ist keine beliebige; man muss jedenfalls genug zusetzen, damit der salpetersaure Baryt keinen Niederschlag von schwerlöslichem Nitrat absetze, aber nicht zu viel, damit die Säure nicht vollständig durch das in der Lösung vorhandene salpetersaure Ammoniak zersetzt werde. Man erinnere sich hierbei folgender Gleichung:



$$2\,HCl + NH_4O.NO_5 = 2\,Cl + 2\,N + 6\,HO.$$

172. — **Bestimmung der Magnesia.** — Die vom Kalke und von der Schwefelsäure getrennte Flüssigkeit wird abgedampft, der Rückstand in einen Platintiegel gebracht, mit einigen Tropfen Schwefelsäure befeuchtet, zur Trockne verdampft, schwach geglüht und gewogen. Dann löst man die gebildete schwefelsaure Magnesia in destillirtem Wasser auf, wäscht vollständig aus, glüht und wägt wieder. Die Differenz beider Wägungen ergiebt uns die Menge der schwefelsauren Magnesia und durch Rechnung die der Magnesia.

173. — **Analyse des dritten Absatzes.** — Die Bestimmung der den dritten Absatz bildenden Verbindungen ist sicher der schwierigste Theil einer Wasseranalyse und erfordert ganz besondere Sorgfalt und Vorsicht. Die Analyse wird besonders dadurch schwierig, dass man die Gesammtmenge des zu analysirenden Rückstandes nicht genau kennt. Derselbe ist zwar bei 100° getrocknet worden, da er aber einestheils Salze enthält, welche bei dieser Temperatur noch Wasser zurückhalten und man anderntheils nicht höher erhitzen darf, weil sich das vorhandene Chlormagnesium zersetzen könnte, so folgt hieraus, dass das Gesammtgewicht des dritten Absatzes nur annähernd bestimmt werden kann. Die Anwesenheit organischer Substanzen, deren quantitative Bestimmung sehr unsicher, ja fast unmöglich ist, das Vorhandensein von Salpetersäure, deren Bestimmung wir ein besonderes Kapitel widmen werden, erhöht ferner noch die Schwierigkeit der Analyse.

Der dritte Absatz kann enthalten:

Eisenoxyd (Spuren),

Thonerde,

Kalk, Kali, Natron, Magnesia, } als Nitrat, Carbonat, Chlorid oder Sulphat.
Chlor,
Schwefelsäure,
Salpetersäure,
Kohlensäure.

Die Flüssigkeit wird mit Vorsicht zur Trockne verdampft, die Farbe des Rückstandes, welche uns über den ungefähren Gehalt des Wassers an organischen Substanzen Aufschluss giebt, notirt Dann setzt man mit grosser Sorgfalt einige Tropfen sehr verdünnter Salpetersäure zu und beobachtet genau, ob sich Kohlensäure entwickelt. Die Anwesenheit der Kohlensäure in diesem Rückstande ist besonders wichtig, da dieselbe das Vorhandensein von Kalk und Magnesia ausschliesst und uns die Gegenwart von doppeltkohlensauren Alkalien anzeigt. Hat man bei der Analyse des zweiten Absatzes die Existenz von Kalksulphat nachgewiesen, so kann man im dritten Absatz keine doppeltkohlensauren Salze haben, da beide Verbindungen nicht gemeinschaftlich in einem mit Kohlensäure gesättigten Wasser bestehen können.

174. — **Bestimmung des Chlors.** — Die salpetersaure Lösung des dritten Absatzes wird mit Silberlösung gefällt und sorgfältig mit schwachsaurem Wasser gewaschen. Man muss möglichst geringe Mengen Säure anwenden, da man sonst bei dem weiteren Gang der Analyse zu viel salpetersaures Ammoniak zersetzen muss. Schliesslich wird das Chlorsilber getrocknet, geglüht und gewogen.

175. — **Bestimmung der Schwefelsäure.** — Die Schwefelsäure wird durch salpetersauren Baryt ausgefällt, indem man die § 171 angegebenen Vorsichtsmassregeln befolgt, sowohl was die Wägung des schwefelsauren Baryts, als auch die Entfernung des überschüssig zugesetzten Nitrats anbelangt.

176. — **Bestimmung des Kalkes, des Eisenoxydes und der Thonerde.** — Man sättigt das Filtrat vom Chlorsilberniederschlag mit Ammoniak und erhält, was jedoch sehr selten der Fall, einen Niederschlag, den man in oben angegebener Weise behandelt. Dann setzt man oxalsaures Ammoniak zum neutralen Filtrat und lässt während 7 bis 8 Stunden absetzen. Enthielt die Flüssigkeit keine beträchtliche Menge von Ammoniak, so kann der Rückstand ausser oxalsaurem Kalk, auch oxalsauren Baryt, oxalsaures Silber, selbst metallisches Silber enthalten. Es empfiehlt sich demnach, den

Rückstand zu filtriren, zu glühen, in Salzsäure aufzulösen und mit Schwefelsäure zu versetzen. Man weiss, dass der schwefelsaure Kalk in Salzsäure löslich, der schwefelsaure Baryt dagegen unlöslich ist. Nachdem man einige Zeit digerirt hat, wäscht man vollständig aus, dampft die Lösung zur Trockne, glüht und wägt den zurückbleibenden schwefelsauren Kalk.

177. — **Bestimmung des Kali's und Natrons.** — Das Filtrat vom Kalke und das Waschwasser werden abgedampft und der Rückstand geglüht. Derselbe kann enthalten:

Silber,
Kohlensauren Baryt,
Magnesia,
Kohlensaures Kali,
Kohlensaures Natron.

Die kohlensauren Alkalien werden aufgelöst, die Lösung mit Salzsäure in einem bedeckten Becherglase zersetzt, die Chloralkalien abgedampft und gewogen. Auf's Neue in Wasser aufgelöst, dann mit Platinchlorid versetzt, werden die Chloralkalien getrennt, das Kali als Kaliumplatinchlorid gewogen und das Natron entweder aus der Differenz berechnet, oder als Chlorid direct bestimmt.

178. — **Bestimmung der Magnesia.** — Der aus Silber, kohlensaurem Baryt und kohlensaurer Magnesia bestehende Rückstand wird mit Salzsäure behandelt, verdampft, mit Schwefelsäure versetzt, nochmals abgedampft und schliesslich die schwefelsaure Magnesia, welche sich unter diesen Verhältnissen allein auflöst, ausgewaschen, abgedampft und gewogen.

179. — **Bestimmung des Ammoniaks.** — Der in Fig. 27 dargestellte Apparat gestattet das Ammoniak zu bestimmen, welches im Regenwasser, Fluss-, Brunnen- oder Quellwasser enthalten ist.

Das zu untersuchende Wasser wird in den Ballon a, welcher ungefähr $1^1/_2$ Liter enthält, gefüllt und ein Ueberschuss ammoniakfreier und frisch ausgeglühter Magnesia zugesetzt. Den Ballon B füllt man mit 10 Cc. titrirter Schwefelsäure (s. Bereitung S. 42) und färbt mit einigen Tropfen Lakmuslösung. Dann erhitzt man den Ballon a und verfährt wie dies ausführlich § 46 besprochen worden ist. Das Zurücktitriren der Schwefelsäure ergiebt uns die Ammoniakmenge.

In den meisten Fällen sind die in den Wässern enthaltenen Mengen Ammoniak sehr gering, weshalb es zweckmässig ist, den Gang der Analyse folgendermassen zu modificiren: Man bringt in den Ballon B 4 bis 5 Cc. mit einigen Tropfen titrirter Schwefel-

säure[1]) angesäuertes Wasser und setzt mit Hülfe einer Gay-Lussac'schen Bürette tropfenweise Säure zu, je nachdem die rothe Färbung des Lakmus verschwindet und endlich bis die Flüssigkeit eine saure Reaction zeigt. Dann titrirt man den Ueberschuss an Säure

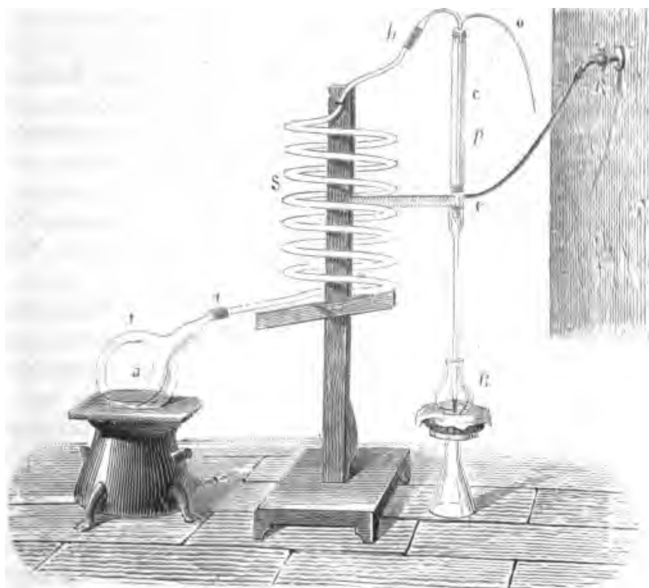


Fig. 27.
Apparat zur Bestimmung des Ammoniaks im Wasser.

mit einer titrirten Kalklösung zurück und besitzt so alle zur Berechnung des Ammoniakgehaltes nöthigen Angaben.

180. — Bereitung der Lakmustinktur. — Der Lakmus des Handels enthält viel fremde Bestandtheile. Um denselben zu reinigen, wendet man das eine oder andere der folgenden Verfahren an:

1. Behandlung mit Wasser. — Man zerstösst 2 bis 300 Gr. Lakmus gröblich und füllt dieselben in einen Trichter, dessen unteres Ende mit einem Asbestpfropf leicht verstopft ist. Dann befeuchtet man den Lakmus, wäscht ihn langsam mit destillirtem Wasser aus und giesst den ersten Liter Flüssigkeit weg. Die dann

[1]) Die Säure muss ungefähr 0.001 Gr. SO_3 pro Cc. enthalten.

ablaufende Lösung ist rein genug, um zu den gewöhnlichen alkalimetrischen Bestimmungen verwendet werden zu können.

2. Behandlung mit Kalk. — Handelt es sich um die Bestimmung sehr geringer Mengen Ammoniak, so ist es nöthig, ein möglichst reines und höchst empfindliches Reagens anzuwenden. Folgendes von Schlösing[1]) angegebene Verfahren gestattet eine vorzügliche Lakmuslösung zu bereiten:

Man bereitet eine sehr concentrirte Lösung von Lakmus in destillirtem Wasser und kocht dieselbe mit etwas gelöschtem Kalk auf. Dann lässt man absetzen und decantirt die überstehende Flüssigkeit, welche man mit seinem 5- bis 6fachen Volum Alkohol versetzt. Es scheidet sich dann ein indigoblauer Niederschlag aus, welchen man abfiltrirt, zwei- bis dreimal mit alkoholisirtem Wasser auswäscht und in einer verschlossenen Flasche unter Alkohol aufbewahrt.

Will man sich jetzt die zum Titriren nöthige blaue Tinktur bereiten, so schlämmt man einen Theil des erhaltenen Lackes in Wasser auf, übersättigt vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure, filtrirt den gebildeten schwefelsauren Kalk ab, kocht zur Vertreibung der Kohlensäure einmal auf und neutralisirt in der gewöhnlichen Weise.

181. — Aufsuchung geringer Mengen Ammoniak in Wässern. — a) Gang der Analyse. — Oft enthalten Wässer so geringe Spuren von Ammoniak, dass es unmöglich ist, dieselben mit Hülfe der angegebenen Methode nachzuweisen. Das beste Mittel, in solchen Fällen zum Ziele zu kommen, besteht in der Anwendung des Reagens von Nessler.

Man misst zunächst in einem Messkolben mit engem Halse 150 Cc. des zu untersuchenden Wassers ab, setzt zu demselben 1 Cc. einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron (1 Carbonat auf 2 Wasser) und $^1/_2$ Cc. Natronlauge (1 Aetznatron auf 2 Wasser), schüttelt lebhaft um, verschliesst den Ballon hermetisch und überlässt der Ruhe. Nach ein bis zwei Stunden hat sich die Flüssigkeit vollständig geklärt, der Kalk und die Magnesia sind so vollständig niedergeschlagen, dass ein Filtriren in den meisten Fällen unnöthig ist. Dann decantirt man 100 Cc. der Lösung in ein grosses Probeglas und setzt 1 Cc. von Nessler's Reagens zu, und sobald eine mehr oder weniger gelbe Färbung entsteht,

[1]) Vorlesung über Analyse am Conservatoire des arts et métiers. Unveröffentlicht.

abermals 1 Cc. Dann bringt man in ein Glas von gleichen Dimensionen ein folgendermassen bereitetes Gemisch: 1 Cc. einer Lösung eines Ammoniaksalzes, welche 0.001 Gr. Ammoniak im Cc. entspricht und bis 100 Cc. mit ammoniakfreiem Wasser[1]) verdünnt und 2 Cc. der Nessler'schen Probeflüssigkeit. Hinter die beiden Gläser stellt man ein Blatt weisses Papier und vergleicht die Färbung der Lösung, indem man durch die Flüssigkeitsschicht nach dem weissen Papier sieht. Durch wiederholtes Probiren und durch Zusatz von Ammoniaklösung erreicht man bald eine identische Färbung in beiden Gläsern.

Enthält das zu untersuchende Wasser viel Ammoniak, so nimmt man anstatt 100 Cc. geringere Mengen, z. B. 50, 20, 10, welche man bis auf 100 Cc. mit ammoniakfreiem Wasser verdünnt.

b) Bereitung von Nessler's Reagens. — Man löst in der Wärme 50 Gr. Jodkalium in ungefähr 50 Cc. Wasser auf und giesst zu der Lösung eine heissgesättigte Lösung von Quecksilberchlorid bis zu dem Augenblicke, wo sich der gebildete Niederschlag von Jodquecksilber nicht wieder auflösen will (man braucht ungefähr 20 bis 25 p. 100 Quecksilberchlorid). Man filtrirt sofort, setzt 150 Gr. Aetzkali in concentrirter Lösung zu, verdünnt auf einen Liter, fügt zu der Flüssigkeit noch 4 bis 5 Cc. Quecksilberchlorid, lässt absetzen und filtrirt. Das Reagens von Nessler muss in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt werden; nach einiger Zeit setzt sich gewöhnlich ein geringer Niederschlag ab, trotzdem ist aber das Reagens noch zu verwenden, nur muss man dasselbe immer mittelst einer Pipette abheben, um mit einer klaren Lösung zu arbeiten.

182. — **Aufsuchung und Bestimmung der Salpetersäure.** — Die einzige Methode, welche man zur Salpetersäurebestimmung in Wässern anwenden kann, ist die von Schlösing angegebene (§§ 33, 34, 37, 39 und 129). Man verdampft 1 bis 2 Liter Wasser, nach Zusatz von 1 Gr. Aetzkali oder Aetznatron, bis auf ein Volum von 50 Cc. und bestimmt die Salpetersäure nach der angegebenen Methode.

Kann man sich mit einer ungefähren Schätzung der Salpetersäure begnügen, so kann man sich des Verfahrens von Nicholson bedienen. Man dampft vorsichtig einen Cc. des zu untersuchenden Wassers in einem ganz weissen Porcellanschälchen ab,

---

[1]) Um ammoniakfreies Wasser zu bereiten, destillirt man gewöhnliches destillirtes Wasser nochmals über Kalk. Man führt die Operation in einem Ballon von 10 Litern aus und giesst die beiden ersten Liter weg.

befeuchtet den Rückstand mit zwei Tropfen concentrirter Schwefelsäure und lässt dann in die Mitte der Lösung einen stecknadelkopfgrossen Krystall von Brucin fallen und zerdrückt denselben mit Hülfe eines Glasstabes. Je nach der vorhandenen Salpetersäuremenge erhält man jetzt eine rosa bis blutrothe Färbung. Reichhardt verfährt etwas abweichend. Er nimmt nur einen Tropfen des Wassers, setzt ein oder zwei Tropfen einer Brucinlösung und dann 1 bis 5 Tropfen concentrirte Schwefelsäure zu. Wenn die Rosafärbung schon beim Zusatz des ersten Tropfens Schwefelsäure eintritt, so ist dies ein Beweis, dass das Wasser verhältnissmässig reich an salpetersauren Salzen ist. Die Brucinreaction erlaubt, ein Zehnmilliontel Salpetersäure im Wasser nachzuweisen.

183. — **Aufsuchung und Bestimmung der salpetrigen Säure.** — Das empfindlichste Reagens zur Aufsuchung der salpetrigen Säure ist das von Trommsdorf.

a. Bereitung des Reagens von Trommsdorf. — Man kocht 5 Gr. Weizen- oder Kartoffelstärke während mehrerer Stunden mit 20 Gr. Chlorzink und 100 Cc. destillirtem Wasser, indem man das verdampfende Wasser ersetzt und zwar so lange kocht, bis die Stärkemehlkörnchen vollständig zergangen sind. Dann setzt man 2 Gr. Jodzink zu, verdünnt auf einen Liter, filtrirt und bewahrt die Lösung in einer gut verschlossenen Flasche an einem dunklen Orte auf. Um die titrirte Lösung von salpetriger Säure zu bereiten, welche als Normalflüssigkeit dient, löst man 2.3 Gr. salpetrigsaures Kali in einem Liter Wasser auf und bestimmt in 5 Cc. den wahren Gehalt an salpetriger Säure durch Titriren mit Normal-Chamäleonlösung. Man verdünnt dann die Lösung so, dass sie genau 0.001 Gr. salpetrige Säure pro Cc. enthält. Da sich die Lösung, selbst wenn sie im Dunklen aufbewahrt ist, sehr leicht verändert, so muss man vor jedesmaligem Gebrauch den Titre wieder feststellen.

b. Bestimmung der salpetrigen Säure im Wasser. — Man bringt 50 Cc. des zu prüfenden Wassers in eine enge Glasröhre, setzt 1 Cc. verdünnte Schwefelsäure (1:3) und 1 Cc. des Reagens von Trommsdorf zu. Wenn sich die Flüssigkeit nach 30 bis 40 Stunden zu färben beginnt, so wird die Färbung bald so intensiv, dass sie schwarz erscheint und die Nuance nicht mehr unterschieden werden kann. In diesem Falle muss man den Versuch mit 25 oder 10 oder 5 Cc. Wasser wiederholen, welche man mit salpetrigsäurefreiem destillirtem Wasser auf das Volum von 50 Cc. bringt. Die blaue Färbung darf nicht eher, als zwei Minuten nach Zusatz des Reagens beginnen. Mit Hülfe der titrirten Lösung

von salpetriger Lösung (1 Cc. auf 50 Cc. Wasser) führt man einen Vergleichsversuch aus, indem man beide Röhren gegen ein weisses Papier hält. Zeigen die beiden Farben nach 12 bis 15 Minuten Einwirkung gleiche Intensität, so ist der Versuch beendet und es bleibt nur noch übrig, die Menge der salpetrigen Säure zu berechnen.

184. — **Bestimmung der organischen Substanzen.** — Die genaue Bestimmung des Gehaltes eines Wassers an organischen Substanzen bietet grosse Schwierigkeiten dar. Die einzige Methode, welche gestattet, den Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff in dem Verdampfungsrückstande eines Wassers genau zu bestimmen, ist die im Kapitel: Allgemeine analytische Methoden (§§ 15 und 23) ausführlich besprochene. Sie erfordert aber ein Gewicht an Substanz, welches man selten durch Verdampfung eines Wassers erhält.

Mehrere Chemiker empfehlen die organische Substanz mit Hülfe einer sehr verdünnten titrirten Lösung von übermangansaurem Kali zu bestimmen. In der That erlaubt dieses Reagens eine qualitative oder selbst eine annähernde quantitative Bestimmung des Gehaltes eines Wassers an organischen Substanzen; als eine zuverlässige Methode kann ich dieselbe aber durchaus nicht empfehlen. Dasselbe gilt übrigens von allen anderen auf die Reduction von Metallsalzen gegründeten Methoden.

Der beste Weg, um zu einer nahezu exacten Bestimmung der organischen Substanz zu gelangen, ist immerhin noch das Einäschern. Es empfiehlt sich, den Rückstand, dessen mehr oder weniger dunkle Färbung uns auf einen grösseren oder geringeren Gehalt schliessen lässt, mit Alkohol zu erschöpfen, zu trocknen und zu wägen. Nach dem Glühen befeuchtet man mit einigen Tropfen kohlensaurem Ammoniak, verjagt den Ueberschuss durch schwaches Glühen und wägt wieder. Der Gewichtsverlust ergiebt uns den Gehalt an organischen Substanzen. In den meisten Fällen genügt diese Bestimmung.

185. — **Bestimmung der Phosphorsäure.** — Die Phosphorsäure findet sich im Allgemeinen nur spurenweise in den Wässern. Die Be stimmung geschieht am Besten mittelst Molybdänlösung. Nachdem man 2 bis 3 Liter bis auf 50 bis 60 Cc. concentrirt hat, fällt man die Phosphorsäure nach §§ 67—68. Gewisse Wässer, wie das Mineralwasser von Vichy, enthalten beträchtliche Mengen von Phosphorsäure. Da dieselben aber kalk- und thonerdefrei sind, so kann man die Phosphorsäure mit Hülfe einer ammoniakalischen Chlor-

baryumlösung ausfällen, den Niederschlag filtriren, glühen und wägen. Will man hierauf die Menge der im Niederschlag enthaltenen Phosphorsäure kennen, so genügt es in Salzsäure zu lösen, mit Schwefelsäure auszufällen und das Gewicht des schwefelsauren Baryts zu bestimmen.

IX. Bestimmung des Härtegrades eines Wassers.

186. — **Princip und Werth der Methode.** — Die Bestimmung der relativen Härte eines Wassers, d. h. sein ungefährer Gehalt an Erdsalzen und besonders an schwefelsaurem Kalk genügt in vielen Fällen, um seine praktische Verwendbarkeit (Kochen, Waschen, Speisung von Dampfkesseln u. s. w.) beurtheilen zu können. Das Verfahren von Clarke ist darauf basirt, dass die Härte eines Wassers nahezu proportionell seinem Gehalte an Kalksalzen ist und auf deren Reaction gegen alkoholische Seifenlösung.

Seifenlösung mit destillirtem Wasser in einer Flasche geschüttelt, bildet einen Schaum, welcher auf der Flüssigkeit schwimmt und erst nach einer sehr langen Zeit verschwindet. Wendet man an Stelle des destillirten Wassers ein mehr oder weniger kalkhaltiges an, so verschwindet der Schaum sofort, bis zu dem Augenblicke, wo sich die Gesammtmenge des Kalkes mit den Fettsäuren zu unlöslichen Verbindungen vereinigt hat.

Hieraus folgt, dass die zur Erzeugung eines dauernden Schaumes verbrauchte Menge einer, mit Hülfe von Kalksalzen titrirten Seifenlösung dazu dienen kann, die Härte eines Wassers zu bestimmen.

187. — **Bereitung und Titrirung der Seifenlösung.** — (Boutron und Boudet.) Die Probeflüssigkeit bereitet man aus reiner Marseiller Seife; ihren Titre bestimmt man mittelst einer Chlorcalciumlösung, welche im Liter 0.250 Gr. reines, geschmolzenes Chlorcalcium enthält. Man löst zur Darstellung dieser Reagentien 100 Gr. weisse Marseiller Seife in 1600 Gr. kochenden Alkohol von 90° auf, trennt etwaige Unreinigkeiten und unlösliche Salze durch Filtration und setzt ein Liter destillirtes Wasser zu. Der Titer dieser Seifenlösung wird in folgender Weise bestimmt: Ein Glasfläschchen von 70 bis 80 Cc. Inhalt wird mit einer Marke versehen, welche einer Füllung von 40 Cc. entspricht. Nachdem man von der Chlorcalciumlösung bis zur Marke zugesetzt hat, bestimmt man mit Hülfe der sogleich zu beschreibenden Bürette

das Volum Seifenlösung, welches man zufliessen lassen muss, um an der Oberfläche der Flüssigkeit einen dauernden Schaum zu erzeugen.

Die Theilung der Bürette von Boutron und Boudet ist in der Weise ausgeführt, dass der Raum von 2.4 Cc. in 23 Theile getheilt worden ist, welche ganz genau gleich gross sind. Jeder Theilstrich entspricht einem Grade. Man füllt die Bürette bis an die am oberen Theil derselben befindliche Marke, obgleich der Nullpunkt der Scala sich erst am ersten Theilstrich befindet. Dies hat seinen Grund darin, dass 40 Cc. reines Wasser die einer Division der Bürette entsprechenden Menge Seifenlösung erfordern, um einen dauernden Schaum zu erzeugen. Der erste Theilstrich der Bürette ist hierzu reservirt und gehört nicht zu der eigentlichen Graduirung. Die folgenden Theilstriche drücken demnach nur die Menge der von den Kalksalzen des Wassers wirklich zersetzten Seifenlösung aus.

Die Probeflüssigkeit muss eine solche Concentration besitzen, dass genau die 23 Theilstriche (= 22^0) der Bürette nöthig sind, um mit 40 Cc. einer Chlorcalciumlösung, welche Boutron und Boudet normal nennen und die $\frac{1}{4000}$ Chlorcalcium enthält, einen dauernden Schaum zu bilden.

Hat man die Seifenlösung und das Chlorcalcium in vorgeschriebener Weise dargestellt, so überzeugt man sich durch ein directes Experiment, ob 22^0 Seifenlösung genau 40 Cc. Chlorcalciumlösung entsprechen; wenn nicht, so verdünnt man so lange, bis man durch wiederholtes Probiren den gewünschten Titre erhalten hat.

1000 Cc. Chlorcalciumlösung enthalten 0.25 Gr. CaCl, 40 Cc. demnach 0.01 Gr. Dieses Gewicht entspricht 22^0 unserer Bürette, ein Grad demnach $\frac{0.01}{22} = 0.00045$ CaCl.

188. — Titrirung eines Wassers. — Die titrirte Seifenlösung dient in folgender Weise zur Bestimmung des Härtegrades eines Wassers.

40 Cc. Wasser versetzt man in dem markirten Fläschchen mit Seifenlösung bis nach lebhaftem Umschütteln der Schaum nicht wieder verschwindet. — Eine einfache Rechnung ergiebt dann die Gesammthärte des Wassers, d. h. seinen approximativen Gehalt an Kalksalzen.

Wenn man eine zweite Bestimmung mit 40 Cc. des vorher

aufgekochten und filtrirten, demnach seines kohlensauren Kalkes befreiten Wassers wiederholt, so erfährt man die von den gelösten Kalksalzen herrührende Härte.

Wir rathen an, sich auf diese Bestimmungen zu beschränken, sie genügen, um uns über die ungefähre Qualität eines Wassers Aufschluss zu verschaffen. Will man dessen genaue Zusammensetzung kennen, so muss man zur vollständigen chemischen Analyse nach den beschriebenen Methoden seine Zuflucht nehmen. Sie allein ergiebt uns Zahlen, die unser Vertrauen verdienen.

Kapitel III.

Analyse der Handelsdünger.

Die Handelsdünger. — Probenahme. — Analyse der stickstoffhaltigen Dünger. Fleisch und getrocknetes Blut. — Abfälle von Wolle, Leder, Tuch und Horn. — Schwefelsaures Ammoniak. — Salpetersaures Natron und salpetersaures Kali. — Analyse der phosphorsäurehaltigen Dünger: Phosphorit, Coprolith. — Präcipitirter phosphorsaurer Kalk. — Knochenasche. — Superphosphate von Phosphoriten. — Stickstoff- und phosphorsäurehaltige Düngemittel: Superphosphate von Knochenkohle, Knochenmehl, Poudrette. — Stickstoffhaltige Superphosphate. — Roher und aufgeschlossener Peruguano. — Phosphoguano. — Kuchen von Leim- und Fischabfällen. — Asche von Holz, Kohle und Torf. — Kalihaltige Düngemittel. — Stassfurter Kalisalze. — Rübenschlempekohle. — Zusammengesetzte Düngergemische.

I. Vorbemerkungen.

189. — **Die Handelsdünger.** — Ausser dem Stallmist, welcher, trotz der gegentheiligen Behauptung einiger zu absoluter Forscher, immer die Basis der Landwirthschaft bleiben wird, bedarf dieselbe gewisser Pflanzennährstoffe, welche regelmässig durch die Ernten ausgeführt werden. Man kann, wie es bekannt ist, mit Ausnahme ganz seltener Fälle, die Nährstoffe, welche der Landwirth einführen muss, um seine Ernten zu steigern oder auch nur um die vorhandene Fruchtbarkeit zu erhalten, auf drei Substanzen beschränken: Stickstoff, Phosphorsäure und Kali. Alle künstlichen Dünger, welches auch immer ihre Herkunft sei, verdanken ihre Wirkung der Gegenwart dieser Stoffe, und man kann ihren Handelswerth fast ausschliesslich nach ihrem Gehalte an Stickstoff, Phosphorsäure und Kali berechnen.

190. — **Angaben, welche von dem Absender zu machen sind.** — Die nothwendige Folge der gesteigerten Anwendung der

Handelsdünger ist eine Vermehrung der vom Käufer und Verkäufer von den landwirthschaftlichen Laboratorien verlangten Analysen. Wir werden in einem besonderen Abschnitte die Wichtigkeit einer zweckentsprechenden Probenahme besprechen, hier aber zunächst auf die Angaben aufmerksam machen, welche jede Sendung einer Düngerprobe begleiten sollten. Es genügt nicht, dass alle nöthigen Mittheilungen bezüglich einer gewissenhaften Probenahme, bezüglich der Identität der Probe mit der gelieferten Waare u. s. w. gemacht werden, es ist im höchsten Grade wünschenswerth, dass der Absender sich die Mühe nehme, dem Chemiker die Natur des Düngers, vor Allem aber anzugeben, welche Bestimmungen er ausgeführt zu sehen wünscht. Man muss sich nicht begnügen, wie es so viele Landwirthe thun, dem Chemiker eine Probe ohne jedwede Aufklärung zu senden, da der Mangel zweckentsprechender Angaben oft lange und ganz überflüssige Untersuchungen erfordert.

Die Stoffe, welche den Werth eines Handelsdünger bedingen, sind:

1. Stickstoff in drei verschiedenen Formen:
   a) organischer Stickstoff,
   b) Stickstoff als Ammoniak,
   c) Stickstoff als Salpetersäure.

2. Phosphorsäure in drei verschiedenen Formen:
   a) Phosphorsäure in Wasser löslich,
   b) Phosphorsäure in citronensaurem Ammoniak löslich,
   c) Phosphorsäure in Säuren löslich.

3. Kali in in Wasser löslichen Salzen in vier verschiedenen Verbindungen:
   a) Chlorkalium,
   b) Schwefelsaures Kali,
   c) Kohlensaures Kali,
   d) Salpetersaures Kali.

Um sowohl dem Landwirthe, als dem Chemiker bei Aufstellung der zur Beurtheilung eines Düngers nöthigen Bestimmungen behülflich zu sein, wollen wir für jeden der gebräuchlichsten Handelsdünger die Elemente angeben, deren Menge den Werth desselben bedingen. Wenn in Folge einer besonderen Abmachung zwischen Käufer und Verkäufer die Garantie auf einen der Nährstoffe beschränkt ist, so kann sich der Absender der Probe begnügen, diesen allein zu bezeichnen:

Art des Handelsdüngers.	Nährstoffe, deren Bestimmung den handels- und landwirthschaftlichen Werth bedingen.
I. Mineralische Superphosphate (mit Schwefelsäure aufgeschlossene Coprolithe und Phosphorite).	In Wasser lösliche Phosphorsäure. In citronensaurem Ammoniak lösliche Phosphorsäure. In Säuren lösliche Phosphorsäure.
II. Superphosphate von Knochen und Knochenkohle.	In Wasser lösliche Phosphorsäure. In citronensaurem Ammoniak lösliche Phosphorsäure. In Säuren lösliche Phosphorsäure. Gesammtstickstoff.
III. Aufgeschlossener Peruguano, Phosphoguano.	In Wasser lösliche Phosphorsäure. In citronensaurem Ammoniak lösliche Phosphorsäure. In Säuren lösliche Phosphorsäure. Ammoniakalischer Stickstoff. Organischer Stickstoff.
IV. Präcipitirter phosphorsaurer Kalk.	In citronensaurem Ammoniak lösliche Phosphorsäure. In Säuren lösliche Phosphorsäure.
V. Knochenasche, Coprolithe, Phosphorite.	In Säuren lösliche Phosphorsäure.
VI. Knochenmehl, Knochendrehspähne, Knochenkohle, degelatinirte Knochen.	In Säuren lösliche Phosphorsäure. Organischer Stickstoff.
VII. Salpetersaures Kali.	Stickstoff als Salpetersäure — Kali.
VIII. Salpetersaures Natron.	Stickstoff als Salpetersäure.
IX. Salpetersaures Ammoniak.	Stickstoff als Ammoniak.
X. Wolle, Abfälle von Tuch u. s. w., Horn, Leder, getrocknetes Blut, thierische Abfälle.	Gesammtstickstoff.
XI. Asche von Holz, Kohlen und Torf.	Gesammtphosphorsäure. Kali.
XII. Kalisalze, Chlorkalium, schwefelsaures, kohlensaures Kali, Schlempekohle u. s. w.	Kali.

XIII. Gemischte Dünger. Dieselben können Stickstoff und Phosphor-

säure, in ihren drei Formen, und Kali enthalten. Die Angabe, ob der Dünger salpetersaure Salze oder schwefelsaures Ammoniak als Stickstoffquelle enthält, Superphosphat u. s. w. erleichtert wesentlich die Ausführung der Analyse.

Viele Landwirthe bereiten ihre Düngergemische mit Hülfe der gekauften Rohmaterialien selbst. In diesem Falle rathen wir denselben, stets die Rohmaterialien, deren Gehalt ihnen garantirt worden ist, untersuchen zu lassen, aber nicht das selbst bereitete mehr oder weniger homogene Gemisch. Sie vermeiden auf diese Weise Reclamationen ihren Verkäufern gegenüber, da Gehaltsdifferenzen, wie ich durch zahlreiche Beispiele belegen könnte, in den meisten Fällen von einer wenig sorgfältigen Mischung der Rohmaterialien herrühren. Es kommt in der That öfters vor, dass Landwirthe sich übervortheilt glauben, wenn die Bestimmung des einen oder anderen Elementes eines von ihnen ausgeführten Düngergemisches eine niedrigere Zahl ergiebt, als sie durch Rechnung aus der Zusammensetzung der verwendeten Rohmaterialien herleiten. Es liegt dies meist an der Schwierigkeit, eine irgend beträchtliche Masse von Substanzen innig zu mischen, welche eine verschiedene specifische Schwere, verschiedenen Feuchtigkeitsgehalt und verschiedene physicalische Textur besitzen.

Die hieraus resultirenden Uebelstände vermeidet man, wenn man, ehe die Mischung vorgenommen wird, zur Probenahme der Rohmaterialien schreitet und diese dem Chemiker übersendet. Findet dieser die in denselben garantirten Mengen von Stickstoff, Phosphorsäure und Kali, so verliert die Frage der mehr oder weniger grossen Homogenität des vom Landwirthe bereiteten Gemisches an Wichtigkeit, da die garantirten Mengen Pflanzennährstoffe dem Käufer wirklich geliefert worden sind.

Die zwischen Käufer und Verkäufer übereingekommenen speciellen Bedingungen bezüglich der vorhandenen Pflanzennährstoffe müssen dem Chemiker angegeben werden. Einige Beispiele werden genügen, um den Grund dieser Massregel klar zu machen.

In den Superphosphaten z. B. garantiren einige Händler einen Procentgehalt an löslicher Phosphorsäure (in Wasser löslich), andere einen Gehalt an assimilirbarer Phosphorsäure (in Wasser und in citronensaurem Ammoniak löslich). Im ersten Falle begnügt sich der Chemiker mit der Bestimmung der in Wasser löslichen Phosphorsäure, im letzteren Falle muss er auch der in citronensaurem Ammoniak löslichen Rechnung tragen. Wir halten, wie wir schon § 74 angeführt haben, die letztere Handelsbasis für

die einzig richtige. Jedenfalls muss der Absender dem controlirenden Chemiker immer genau angeben, um welche Form der Phosphorsäure es sich in dem gegebenen Falle handelt. Thut er dies nicht, so kommen häufig Differenzen vor. Der Chemiker bestimmt z. B. nur die in Wasser lösliche Phosphorsäure, er findet einen niederen, als den garantirten Gehalt und der Verkäufer beschwert sich, dass die zurückgegangene Phosphorsäure nicht bestimmt worden ist. Anderntheils kommt es vor, dass Landwirthe reclamiren, wenn der Chemiker beide Bestimmungen ausführt, während dieselben nur die Bestimmung der in Wasser löslichen Phosphorsäure gemeint haben.

Eine genaue Angabe der zu bestimmenden Pflanzennährstoffe ist demnach unbedingt nöthig. Ist der Absender über die Natur dieser Elemente im Unklaren, so soll er doch wenigstens dem Chemiker, besonders was Düngergemische anbelangt, angeben, ob Stickstoff und Phosphorsäure beziehendlich von Nitraten, schwefelsaurem Ammoniak, organischen Substanzen, Superphosphaten u. s. w. abstammen.

Was ferner den Kalisalpeter anbelangt, so wird entweder ein Procentgehalt an Stickstoff garantirt, dann genügt eine Bestimmung der Salpetersäure, oder ein Procentgehalt an salpetersaurem Kali, dann ist der Gehalt an Stickstoff und an Kali festzustellen.

Bei Abschliessung eines Kaufes muss der Landwirth, welcher Handelsdünger anwendet, von seinem Verkäufer eine schriftliche Garantie des Gehaltes an folgenden Stoffen verlangen:

Organischer Stickstoff, Stickstoff in Form von Ammoniak, Stickstoff in Form von Salpetersäure; in Wasser lösliche Phosphorsäure, in citronensaurem Ammoniak lösliche Phosphorsäure, unlösliche Phosphorsäure; Kali. Will der Landwirth dann in einem Laboratorium den garantirten Gehalt controliren lassen, so muss er dem Chemiker die gleichen Angaben liefern. Sein eigenes Interesse, wie das des Verkäufers und bis zu einem gewissen Grade auch das des Chemikers sind in diesem Punkte solidarisch. Wir haben in der That oft unliebsame Differenzen entstehen sehen, welche, wie sich schliesslich herausgestellt hat, nur von ungenügenden Angaben über die geleistete Garantie, d. h. über die zu bestimmenden Elemente, herrührten.

Wir lenken die Aufmerksamkeit der Landwirthe und der Chemiker ganz besonders auf diesen wichtigen Punkt. Die Berücksichtigung der erwähnten Vorsichtsmassregeln kann dem Chemiker, dem Käufer wie dem Verkäufer viel Unannehmlichkeiten vermeiden,

ihre Vernachlässigung dem Landwirthe und dem rechtschaffenen Düngerfabrikanten Nachtheil bringen.

II. Die Probenahme der zu untersuchenden Dünger.

191. — **Wichtigkeit der Probenahme.** — Unter den bei der Analyse der Düngemittel sich darbietenden Schwierigkeiten steht die Probenahme und die Menge der zur Analyse verwendeten Substanz obenan. Man kann in der That bezüglich der Beschreibung dieser Operationen nicht ausführlich genug sein, da in den allermeisten Fällen von ihnen allein die Differenzen herrühren, welche die Analysen zweier Chemiker ergeben, natürlich vorausgesetzt, dass dieselben gleich geschickt sind.

192. — **Probenahme des Düngers.** — So einfach diese Operation ist, sobald es sich um Salze handelt wie schwefelsaures Ammoniak, Kalisalpeter oder um homogene Substanzen wie ein trocknes, gutfabricirtes Superphosphat, so schwierig wird dieselbe, wenn man es mit nicht homogenen Düngergemischen oder mit verfälschter Waare zu thun hat, welche z. B. eine kleine Menge eines werthvollen Produktes im Gemisch mit einer grossen Masse werthloser Substanzen enthält.

Ist der Dünger pulverförmig, so ist die Probenahme immerhin leicht, enthält er aber Abfälle von Knochen, Wolle, Tuch, Horn und andere nicht zerkleinerte industrielle Abfälle, so erfordert dieselbe eine besondere Sorgfalt. — Betrachten wir diese verschiedenen Fälle.

a. — Homogene, pulverförmige Dünger — (Schwefelsaures Ammoniak, Natronsalpeter, Kalisalpeter, Coprolithe, Phosphorite, präcipitirter phosphorsaurer Kalk, Superphosphate, Knochenasche, Knochenmehl, aufgeschlossener Peruguano, Knochenkohle, Holz-Kohlenasche). Mit Hülfe einer eisernen Sonde entnimmt man der Mehrzahl der Säcke oder Fässer eine Anzahl Einzelproben von einem Gesammtgewicht von 2 bis 3 Kilogramm, mischt dieselben auf einem trocknen Tuche so sorgfältig als möglich, entnimmt dem Gemische 400 bis 500 Gr., füllt sie in ein Probeglas, verschliesst hermetisch und etiquettirt.

Die mehr oder weniger grosse Homogenität des Düngers (Feuchtigkeitsgehalt, Farbe, Feinheit des Pulvers u. s. w.) bietet dem Chemiker bessere Anhaltspunkte, als es eine Beschreibung thun kann. Wo dies immer möglich, soll der Chemiker die Probe

selbst entnehmen, oder, wenn dies nicht der Fall, dem Landwirthe die nöthigen Instructionen geben.

b. — Mehr oder weniger pulverförmige Gemische von verschiedenen Salzen — (Stassfurter Kalisalze, Chlorkalium, schwefelsaures Kali, schwefelsaure Magnesia, kohlensaures Kali, Rübenkalisalze).

Man verfährt wie unter a angegeben, nur vermehrt man die Anzahl der Einzelproben, um zu einer möglichst exacten mittleren Zusammensetzung der Probe zu gelangen, besonders in den Fällen, in welchen die Salzgemische schichtenweise verschieden zusammengesetzt sind. Man entnimmt wie oben 4- bis 500 Gr. vom Gemische der Einzelproben.

c. — Nichtpulverförmige Dünger — (Abfälle von Horn, Leder, Wolle, Tuch, Blut, Fleisch, industrielle Abfälle verschiedener Art). Wenn möglich, sucht man sich durch Einzelwägungen von den relativen Mengen der ihrer chemischen Natur, ihrem Volum, ihrer Herkunft nach verschiedenen Substanzen zu unterrichten und durch Aussuchen eine Probe herzustellen, welche, so viel als möglich, die mittlere Zusammensetzung der Waare repräsentirt. Die in's Laboratorium zu bringende Probe muss wenigstens ein Kilogramm betragen.

193. — **Probenahme zur Analyse.** — a. Pulverförmige Dünger. — Die Hälfte der erhaltenen Probe wird in ein wohlverschlossenes, etiquettirtes Flacon gebracht, sie wird nicht verarbeitet, sondern dient, im Falle einer Contestation der gefundenen Resultate, zu einer Controlanalyse. Der Rest wird in einen Mörser gebracht und mit Hülfe eines Porcellanspatels gut durchgemischt, indem man etwaige fremde Substanzen entfernt. Ist die Menge derselben ganz unbedeutend, so wird sie vernachlässigt, andernfalls wird sie gewogen und durch Rechnung der Procentgehalt der Probe an fremden Stoffen festgestellt. Dann zerkleinert man alle grossen Krystalle oder Klumpen, wie sich dieselben im schwefelsauren Ammoniak, den Superphosphaten, den Kalisalzen u. s. w. vorfinden.

Wenn es die Beschaffenheit des Düngers gestattet, so siebt man das Zerriebene durch ein Sieb mit 1 Mm. weiten Maschen, zerkleinert den auf dem Siebe zurückgebliebenen Theil, siebt nochmals und mischt die ganze Masse ein letztes Mal, ehe man sie in das Glasflacon bringt. Es ist selbstverständlich, dass die Probegläser gut verschlossen werden müssen, um eine Feuchtigkeitsaufnahme, beziehentlich einen Verlust zu vermeiden.

b. — Nichtpulverförmige Dünger. — Die Probenahme derartiger Dünger ist oft mit grossen Schwierigkeiten verbunden, besonders wenn es sich um Tuch-, Wollabfälle u. s. w. handelt. Zunächst muss man, wie im vorhergehenden Falle, die Hälfte der Probe im unzerkleinerten Zustande aufheben, die andere Hälfte auf einen Tisch ausbreiten und sämmtliche werthlose Substanzen: Steine, Nägel, Holzstücke, Leinwand und Baumwollelumpen auslesen, so dass nur noch werthvolle Substanzen wie Leder, Horn, Knochenabfälle, wollene Lumpen zurückbleiben. Durch Wägung stellt man das relative Verhältniss beider Theile fest.

194. — Die zur Analyse anzuwendenden Gewichtsmengen. — Wir haben hauptsächlich deshalb auf eine sorgfältige Zubereitung der Probe Gewicht gelegt, da es im Allgemeinen schwierig ist, eine etwas grössere Menge zur Analyse der Dünger zu verwenden. Fast alle Lehrbücher der auf die Landwirthschaft angewendeten analytischen Chemie geben für die zur Untersuchung der Düngemittel abzuwägenden Mengen 2 bis 5 Gr. an. Wir halten diese Mengen in den meisten Fällen für viel zu gering, da sie keine genügende Garantie bieten, dass die abgewogene Substanz wirklich die mittlere Beschaffenheit der Probe repräsentire.

In unserem Laboratorium ist es üblich, die zur Analyse verwendeten Mengen innerhalb folgender Grenzen zu wählen:

Superphosphat, Präcipitirter phosphorsaurer Kalk, Knochenmehl, Phosphorit, Coprolith, Poudrette, Guano, Schwefelsaures Ammoniak,	10 bis 30 Gr.
Kalisalze, Kalisalze von Stassfurt, Rübenkalisalze, Nitrate, Wollabfälle, Hornabfälle, Gemischte Dünger.	50 bis 100 Gr.

Wir werden bei Besprechung der Analyse dieser Dünger jedesmal angeben, in welcher Weise man diese Probenahmen behandelt, hier wollen wir nur nochmals darauf aufmerksam machen, wie wichtig es ist, möglichst grosse Mengen zu verwenden.

III. Classification der Handelsdünger.

195. — Constitution der Handelsdünger. — Der Chemiker, welcher sich mit der Analyse der Handelsdünger beschäftigt, kann es mit der Bestimmung folgender Substanzen zu thun haben, welche in einem und denselben Dünger verschieden associirt, selten aber alle zusammen vorkommen:

1. Wasser,
2. Stickstofffreie organische Substanzen,
3. Mineralsubstanzen (Asche),
4. In Säuren unlöslicher Rückstand,
5. Stickstoff in organischer Verbindung,
6. Stickstoff in Ammoniak,
7. Stickstoff als Salpetersäure,
8. Gesammtphosphorsäure,
9. Phosphorsäure als dreibasisch phosphorsaurer Kalk,
10. Phosphorsäure als zweibasisch phosphorsaurer Kalk (in citronensaurem Ammoniak löslich),
11. Phosphorsäure als saurer phosphorsaurer Kalk (in Wasser löslich),
12. Kali — (in verschiedener Verbindungsform und Löslichkeit),
13. Kalk,
14. Magnesia,
15. Chlor,
16. Schwefelsäure,
17. Kohlensäure.

In diesem Kapitel haben wir uns nur mit den drei wichtigsten Pflanzennährstoffen: Stickstoff, Phosphorsäure und Kali zu befassen, da wir bezüglich der Bestimmung des Wassers, Chlors, der Kohlensäure u. s. w. auf die oben beschriebenen Methoden verweisen können.

196. — Classification der Handelsdünger. — Die oben aufgeführten Substanzen bilden, verschieden associirt, alle künstlichen Düngemittel, welche uns der Handel liefern kann, und die man, wie ich dies in einer Arbeit über die Handelsdünger gethan habe[1]), in fünf verschiedene Klassen gruppiren kann.

---

[1]) Les engrais industriels et le contrôle des stations agronomiques. — Paris. — Librairie agricole de la Maison rustique.

I. Stickstoffdünger.

	Pflanzennährstoffe, deren Bestimmung den Handelswerth des Düngers ausmachen.
1. Getrocknetes Fleisch. 2. Getrocknetes Blut. 3. Abfälle von Wolle und Tuch. 4. Abfälle von Horn, Leder, Haaren.	Stickstoff in unlöslicher Form.
5. Schwefelsaures Ammoniak. 6. Salpetersaures Kali. 7. Salpetersaures Natron.	Stickstoff in löslicher Form und Kali im Salpeter.

II. Phosphorsäure-Dünger.

8. Phosphorite und Coprolithe. 9. Präcipitirter phosphorsaurer Kalk. 10. Knochenasche, Knochenkohle.	In Wasser unlösliche Phosphorsäure.
11. Superphosphat von Phosphorit. 12. Superphosphat v. Knochenkohle.	In Wasser und in citronensaurem Ammoniak lösliche Phosphorsäure.

III. Stickstoff-Phosphorsäure-Dünger.

13. Knochenmehl. 14. Poudrette. 15. Knochenkohle d. Raffinerien. 16. Fisch-Leimdünger.	Gesammtphosphorsäure, Stickstoff in organischer Form.
17. Stickstoff-Superphosphate. 18. Rohguano. 19. Mit Schwefelsäure aufgeschlossener Guano. 20. Phosphoguano.	Phosphorsäure in ihren drei verschiedenen Formen. Stickstoff in organischer Verbindung. Stickstoff als Ammoniak.

IV. Phosphorsäure-Kalidünger.

21. Holzasche. 22. Torfasche. 23. Kohlenasche.	Gesammtphosphorsäure. Kali.

V. Kalidünger.

	Pflanzennährstoffe, deren Bestimmung den Handelswerth des Düngers ausmachen.
24. Chlorkalium. 25. Schwefelsaure Kali-Magnesia. 26. Salpetersaures Kali. 27. Rübenkalisalze. 28. Kohlensaures Kali.	Kali.

Zu diesen fünf Gruppen müssen wir eine sechste fügen, welche alle gemischten Dünger umfasst, die gleichzeitig Stickstoff, Phosphorsäure und Kali enthalten und die wir mit dem Namen Düngergemische bezeichnen.

IV. Analyse der Stickstoffdünger.

A. Dünger mit Stickstoff in organischer Verbindung.

197. — **Abfälle von Fleisch, getrocknetes Blut. — Abfälle von Wolle, Tuch, Leder und Horn.** — Diese verschiedenen industriellen Abfälle werden meist nach ihrem Gehalte an Stickstoff verkauft, welcher selten 10 % übersteigt, und welchen man nach der Natronkalkmethode (§§ 24 und folgende) oder mit Hülfe von Kupferoxyd bestimmt.

Wendet man, wie es die meisten der Lehrbücher angeben, zur Verbrennung nur 1 bis 2 Gr. an, so kann man in einer und derselben Probe sehr verschiedene Resultate erhalten, da diese Dünger meist ein wenig homogenes Gemisch stickstoffhaltiger und stickstofffreier werthloser Substanzen wie Baumwolle, Leinfasern, Holzstückchen u. s. w. bilden und es sehr schwierig, ja oft unmöglich ist, dieselben so innig zu mischen, dass 1 bis 2 Gr. wirklich die mittlere Zusammensetzung der ganzen Probe repräsentiren. Die Schwierigkeit, welche derartige Substanzen bei der Analyse darbieten, hat mich veranlasst, ein Verfahren aufzusuchen, welches genau und schnell eine gute mittlere Probe herzustellen gestattet, von welcher man dann 1 oder 2 Gr. zur Verbrennung verwendet.

198. — Zersetzung durch Schwefelsäure. — a) Getrocknetes Blut, Fleisch, Flechsen, Leder, Horn und Haare. — Man trocknet 100 Gr. Substanz bei 110° in dem Fig. 28 dargestellten Trockenschranke. Derselbe wird durch Gas erhitzt und die Gaszufuhr durch Anwendung eines Regulators von Schlösing[1]) oder

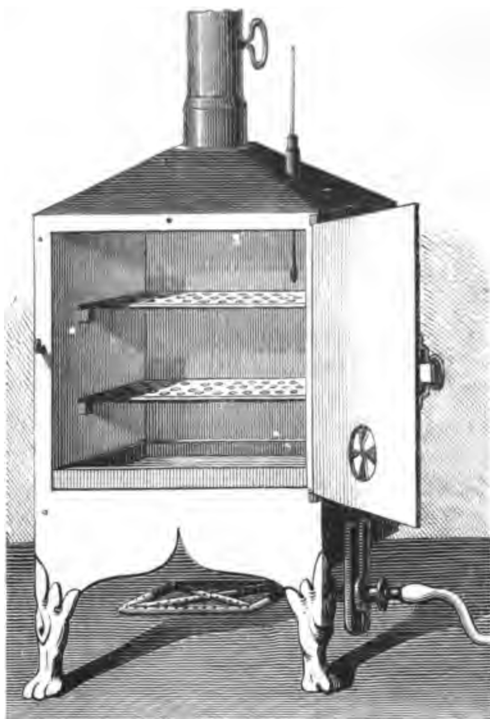


Fig. 28.
Trockenschrank aus emaillirtem Eisen.

von Moitessier[2]) (s. Fig. 29) geregelt, welche gestatten, in dem Trockenschranke fortdauernd eine Temperatur zu erhalten, welche nicht mehr als $^1/_2{}^0$ schwankt.

Sobald das Wasser vollständig ausgetrieben, wovon man sich durch zwei aufeinanderfolgende Wägungen überzeugt, schüttet

[1]) Siehe Annales de Chimie et de physique 1870.
[2]) Beide Apparate findet man bei V. Wiesnegg, rue Gay-Lussac 64. Paris.

man die getrocknete Substanz in ein Becherglas mit flachem Boden und befeuchtet dieselbe vollständig mit concentrirter Schwefelsäure. Das Becherglas muss genügend gross sein, um Verluste durch Gasentwickelung oder Aufquellen der Substanz zu vermeiden. Hierauf stellt man dasselbe wieder in den Trockenschrank und

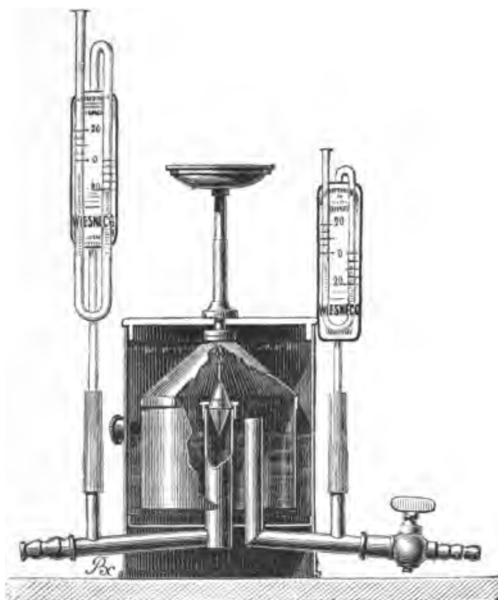


Fig. 29.

Gasregulator von Moitessier.

überlässt dasselbe bei einer Temperatur von 70 bis 80°, je nach der Natur und der Menge der Substanz, während 6 bis 12 Stunden sich selbst. Die stickstoffhaltigen Substanzen erleiden durch Einwirkung der Schwefelsäure eine vollständige Zersetzung. 30 bis 60% ihres Stickstoffs werden in Ammoniak übergeführt und verbinden sich mit der Schwefelsäure, der Rest der stickstoffhaltigen Substanzen geht in einen besonderen, in Säure löslichen, aber vom Ammoniak verschiedenen Zustand über. Von Zeit zu Zeit rührt man die Masse mit Hülfe eines Platinspatels oder eines starken Glasstabes durch und entfernt aus dem Trockenschranke erst, sobald die ganze Masse einen gleichförmigen, dicklichen Brei bildet, in

welchem alle Leder-, Horn-, Holzfragmente u. s. w. verschwunden sind. Ist die Substanz in diesen Zustand übergegangen, so giesst man den Brei in einen geräumigen Porcellanmörser, spült das Glas mit staubfreiem Marmorpulver aus, welches die Lösung der organischen Substanzen bis auf die letzten Spuren aufsaugt und schüttet unter fortwährendem Umrühren so lange Marmorpulver in den Mörser, bis die ganze Masse in ein vollkommen trockenes Pulver verwandelt worden ist. Die ganze Masse kann dann ohne den geringsten Verlust vom Mörser losgelöst und ihr Gewicht bestimmt werden. Man wägt dann 2 Gr. des gräulichweissen, vollkommen homogenen Pulvers ab und bestimmt den Stickstoff in der gewöhnlichen Weise. Eine einfache Rechnung ergiebt dann den Stickstoffgehalt der ursprünglichen Substanz. Diese seit mehreren Jahren in hiesiger Station häufig angewendete Methode hat uns immer vorzügliche Resultate ergeben und die mit organischen Verbindungen von bekannter Zusammensetzung ausgeführten Controlversuche sprechen zu Gunsten dieses Verfahrens.

b) Tuch- und Wollabfälle. — Die Woll- und Tuchindustrie liefert der Landwirthschaft Abfälle von Wolle, Tuch, Gemische von Wolle und Baumwolle u. s. w., welche ihres Stickstoffgehaltes wegen als Dünger verwendet werden können. Das Beste, was man mit derartigen Substanzen thun kann, ist in 3- bis 400 Gr. der Probe sorgfältig die Wolle von der Baumwolle und der Leinwand zu trennen und beide Theile zu wägen. Man erfährt so den Procentgehalt an werthlosen Substanzen. Mit dem die Wolle enthaltenden Trennungsprodukte verfährt man nun in der beschriebenen Weise und behandelt mit Schwefelsäure. Dieses combinirte Verfahren gestattet, wenn es mit Umsicht ausgeführt worden ist, den Stickstoffgehalt, d. h. den landwirthschaftlichen Werth derartiger industrieller Produkte sehr annähernd genau zu bestimmen.

199. — **Bestimmung des Kali's und der Phosphorsäure.** — Manchmal verlangt der Landwirth die Bestimmung des Kali's und der Phosphorsäure in den genannten Produkten. Es bietet dies keine Schwierigkeiten dar, wenn man in folgender Weise verfährt: In der § 135 (Fig. 23) dargestellten Gasmuffel äschert man wenigstens 25 Gr. der getrockneten Probe auf einer Porcellanplatte ein, löst die Asche in Salpetersäure auf, digerirt die Masse in einer Platinschale auf dem Sandbade während einer halben Stunde, verdünnt mit Wasser, filtrirt und verdünnt auf 100 Cc. In 50 Cc. der Lösung bestimmt man die Phosphorsäure nach der Sonnenschein'schen

Methode (molybdänsaures Ammoniak), mit dem Reste der Flüssigkeit (50 Cc.) führt man die Kalibestimmung nach der Schlösing'schen Methode aus. Zu diesem Zwecke concentrirt man die Lösung bis auf 4 oder 5 Cc., setzt Ueberchlorsäure zu und verdampft zur Verjagung des Ueberschusses. Hierauf setzt man Alkohol zu, wäscht die erhaltenen Krystalle von überchlorsaurem Kali (§ 80) sorgfältig und wägt. Man kann die Kalibestimmung auch mittelst Platinchlorids ausführen, nur muss man in diesem Falle durch Anwendung von Oxalsäure die Nitrate in Carbonate überführen. (§§ 77, 100). Die Schlösing'sche Methode führt jedoch schneller zum Ziele.

B. Dünger mit löslichem Stickstoff.

200. — **Schwefelsaures Ammoniak.** — Das chemischreine Ammoniak enthält 21.21 % Stickstoff, entsprechend 25.75 % Ammoniak, es ist nach dem Harnstoff die stickstoffreichste Substanz. Die Fabrikation der Knochenkohle, die von der Reinigung des Leuchtgases herrührenden Gaswässer und die „eaux vannes" sind die drei hauptsächlichsten Quellen, welche der Landwirthschaft schwefelsaures Ammoniak liefern. Das schwefelsaure Ammoniak der französischen, belgischen und deutschen Fabriken enthält 19.5 bis 20.5 % Stickstoff, die englischen Produkte sind gewöhnlich schwarz, stickstoffförmer und enthalten manchmal ein höchst giftiges Ammoniaksalz: Schwefelcyanammonium, dessen Gegenwart man sehr leicht mit Hülfe seiner Reaction auf Eisensalze nachweisen kann.

Für die Analyse des schwefelsauren Ammoniaks genügt die Bestimmung des Stickstoffs, welche man in folgender Weise ausführt. Stellt das Salz ein homogenes Pulver dar, so wägt man 20 Gr. ab, bringt sie in einen Literkolben, löst auf, schüttelt um, füllt bis zur Marke und misst dann 50 Cc. ab, welche man im Boussingault'schen Apparate (Fig. 30) mit Magnesia destillirt.

Das Ende der Schlange h muss in titrirte Schwefelsäure tauchen (10 Cc. enthalten ungefähr 0.1 wasserfreie Säure, deren Titre man nach § 45 c bestimmt hat).

Sollte das schwefelsaure Ammoniak ein wenig homogenes Pulver darstellen und man dasselbe seines Feuchtigkeitsgehaltes wegen im Mörser nicht innig mischen können, so wägt man 100 Gr. ab, löst im Literkolben auf und verwendet nur 10 Cc. zur Analyse,

d. h. in allen Fällen eine Flüssigkeitsmenge, welche 1 Gr. schwefelsaurem Ammoniak entspricht.

Das abgemessene Volum (50 oder 10 Cc.) lässt man in den Ballon fliessen, setzt 200 Cc. destillirtes ammoniakfreies Wasser



Fig. 30.
Boussingault's Apparat zur Ammoniakbestimmung.

und eine genügende Menge (0.5 bis 1 Gr.) calcinirte Magnesia zu. Man verschliesst den Ballon sofort mit einem guten Korke, ohne denselben zu verkitten und verfährt im Uebrigen, wie dies ausführlich §§ 43 und 44 beschrieben worden ist. Hat man $^{2}/_{5}$ der Flüssigkeit abdestillirt, so entfernt man den die titrirte Schwefelsäure enthaltenden Ballon vorsichtig, spült das Ende des Kühlrohres mit destillirtem Wasser ab und titrirt. Die erhaltene Diffe-

renz gestattet uns, den Stickstoffgehalt der Lösung, folglich den Procentgehalt des schwefelsauren Ammoniaks leicht zu berechnen.

201. — Kali- und Natronsalpeter. — Die meisten der in den Lehrbüchern der agriculturchemischen Analyse vorgeschlagenen Methoden zur Untersuchung der Nitrate des Handels sind sehr unvollkommen. Eine der am häufigsten angewendeten, welche darin besteht, in einem bekannten Gewichte dieser Salze sämmtliche fremden Körper ($NaCl$, SO_3, NaO, KO u. s. w.) zu bestimmen und aus der Differenz die Menge des salpetersauren Salzes zu berechnen, ist sehr mangelhaft und auch das Verfahren, nach welchem man das Nitrat mit Sand glüht und den Gewichtsverlust als Salpetersäure betrachtet, ist unsicher und zeitraubend.

Die Methode von Schlösing dagegen, welche ich seit mehreren Jahren anwende, kann ich eindringlichst empfehlen. Wir haben dieselbe § 36 bis § 41 ausführlich besprochen und es bleibt hier nur noch wenig anzuführen übrig.

Man wägt genau 66 Gr. Natron- oder 80 Gr. Kalisalpeter ab, löst in Wasser von 15^0 auf und verdünnt bis zur Marke des Literkolbens.

5 Cc. dieser Lösung werden in dem § 39 Fig. 5 und Fig. 6 beschriebenen Apparate zersetzt, hierauf 5 Cc. der Normallösung (§ 41) vergleichsweise analysirt und die erhaltenen Stickoxydgasvolumina über Wasser gemessen. Die am Schlusse unseres Lehrbuches befindlichen Tafeln gestatten uns, aus den abgelesenen Cc. direct den Procentgehalt der untersuchten Salze abzulesen.

Nehmen wir an, dass 5 Cc. der Normallösung 95 Cc. Stickoxydgas ergeben, während eine gleiche Menge des zu untersuchenden Salzes bei der Temperatur und dem Luftdrucke, bei welchen wir die Versuche vornehmen, nur 82.5 Cc. liefern, so folgt aus der Inspicirung der Tabellen, dass das zu untersuchende Salz 86.84 % reines Nitrat enthält. Diese Menge entspricht für Natronsalpeter 14.302 %, für Kalisalpeter 12.036 % Stickstoff.

Die Schlösing'sche Methode der Nitratanalyse wird, sobald man sie mit Umsicht führt, den strengsten Anforderungen gerecht und ist allen anderen Methoden bei Weitem vorzuziehen.

V. Analyse der phosphorsäurehaltigen Dünger.

1. Phosphorit. — Coprolith.

202. — Auszuführende Bestimmungen. — Die natürlichen Phosphate (Phosphorite, Coprolithe u. s. w.) sind selten frei von Eisen- und Thonerde. In den meisten Fällen verlangt man vom Chemiker aber nur die Bestimmung des phosphorsauren und kohlensauren Kalkes.

Die natürlichen Phosphate werden entweder direct zur Düngung, oder zum Ueberstreuen des Stallmistes verwendet, oder mit Schwefelsäure aufgeschlossen, d. h. in Superphosphat verwandelt.

203. — Bestimmung der Phosphorsäure. — Die Gegenwart von Eisen und Thonerde macht die Anwendung der Uranmethode unmöglich, man muss in diesen Fällen stets zur Molybdänlösung seine Zuflucht nehmen.

20 Gr. Phosphat werden mit mässig verdünnter Salpetersäure behandelt (40 bis 50 Cc. Säure mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt, genügen gewöhnlich zum vollständigen Aufschliessen). Nachdem man eine halbe Stunde auf dem Sandbade erhitzt hat, setzt man Wasser zu, filtrirt, wäscht den unlöslichen Rückstand aus und verdünnt auf 1000 Cc.

In 25 Cc. dieser Lösung (entsprechend 0.5 Gr. Phosphat) fällt man die Phosphorsäure mit Molybdänlösung. (S. § 67.)

204. — Bestimmung der Kohlensäure. — Düngerfabrikanten und manchmal auch Landwirthe, die ihr Superphosphat selbst bereiten, stellen an den Chemiker öfters die Frage, wieviel Schwefelsäure zur Aufschliessung des zur Untersuchung eingesandten Phosphates angewendet werden muss. In diesem Falle muss man ausser der Bestimmung der Phosphorsäure auch die des kohlensauren Kalkes vornehmen. Man verwendet hierzu 10 Gr. der feingepulverten und bei 150° getrockneten Probe und verfährt in der § 50 beschriebenen Weise.

Handelt es sich nicht um eine absolut genaue Bestimmung, so kann man die Bestimmung des kohlensauren Kalkes sehr schnell mit Hülfe des von Scheibler construirten Calcimeters vornehmen.

2. Präcipitirter phosphorsaurer Kalk — Knochenkohle — Knochenasche.

205. — Bestimmung der Gesammtphosphorsäure. — 20 Gr. der im Mörser fein zerriebenen und gut gemischten Substanz werden mit 40 bis 50 Cc. Salpetersäure und ebensoviel Wasser erhitzt, filtrirt und auf 1000 Cc. verdünnt. In 50 Cc. dieser Lösung bestimmt man die Phosphorsäure mittelst Uranlösung unter Einhaltung der im § 70 angegebenen Vorsichtsmassregeln.

206. — Bestimmung der in citronensaurem Ammoniak löslichen Phosphorsäure. — Der präcipitirte phosphorsaure Kalk enthält gewöhnlich eine ziemlich beträchtliche Menge Phosphorsäure in einem in citronensaurem Ammoniak löslichen Zustande, und der Käufer wünscht oft, ausser der Bestimmung der Gesammtphosphorsäure, die der leichter löslichen ausgeführt zu sehen.

Zu diesem Zwecke behandelt man 2 Gr. des gutgemischten, übrigens meist an und für sich sehr homogenen Produktes mit citronensaurem Ammoniak (§ 74), wäscht den Rückstand aus, löst ihn in Salpetersäure auf, verdünnt auf 100 Cc. und bestimmt in 50 Cc. die Phosphorsäure mittelst Uranlösung.

Durch Differenz erfährt man dann die Menge der in citronensaurem Ammoniak löslichen Phosphorsäure.

VI. Stickstoff-Phosphorsäure-Dünger.

I. Knochenmehl — Knochendrehspähne — Knochenkohle der Zucker-Raffinerien.

207. — Feinheitsgrad. — Das Knochenmehl und die Knochendrehspähne werden in sehr verschiedenem Feinheitsgrade geliefert. Hat man es mit einem feinen Pulver zu thun, so wendet man 10 Gr. an, ist die Probe gröber, so wägt man bis 50 Gr. ab. Der landwirthschaftliche Werth derartiger Düngemittel hängt nicht nur von ihrem Gehalte an Stickstoff und Phosphorsäure, sondern auch von ihrem Feinheitsgrade ab. Je feiner das Knochenmehl, um so vollkommener seine Vertheilung im Ackerboden, um so schneller seine Zersetzung und um so grösser seine Wirkung auf die Vegetation. Es empfiehlt sich demnach, mit Hülfe eines Siebsatzes dessen Oeffnungen von 0.001 Mm. bis 0.005 Mm. variiren,

das Knochenmehl in verschiedene Feinheitsgrade zu zerlegen. — In den meisten Fällen begnügt man sich jedoch mit der Bestimmung des Stickstoff- und Gesammtphosphorsäuregehaltes.

Man wägt 10 oder 50 Gr., je nach dem Feinheitsgrade, trocknet bei 110°, glüht in einer Platinschale und notirt den Gewichtsverlust, beziehentlich das Gewicht der Asche. Letztere wird, unter geringem Erwärmen, in Salpetersäure aufgelöst, der unlösliche Rückstand ausgewaschen, getrocknet, geglüht, gewogen und die Lösung auf 1000 Cc. verdünnt.

208. — **Bestimmung der Gesammtphosphorsäure.** — 50 Cc. der sauren Lösung (entsprechend 0.500 Substanz) werden mit Natronlauge, nicht mit Ammoniak, bis zur schwachsauren Reaction gesättigt und mittelst Uranlösung titrirt.

209. — **Knochendrehspähne.** — 50 Gr. Knochendrehspähne äschert man auf einem Platinbleche in der Muffel ein, wägt die Asche, zerkleinert und mischt gut. Den fünften Theil behandelt man mit Salpetersäure, verdünnt die Lösung auf 1000 Cc. und verfährt im Uebrigen wie oben.

210. — **Bestimmung des Stickstoffs.** — Von staubfeinem Knochenmehl wägt man ungefähr 1 Gr. ab und verbrennt mit Natronkalk. Hat man dagegen Drehspähne, so zerkleinert man 25 bis 30 Gr. in einer kleinen Handmühle[1]) bevor man die zur Analyse bestimmte Menge abwägt und wenn dieselben sehr viel fremde Substanzen enthalten, so verfährt man in der § 198 beschriebenen Weise, d. h. man zersetzt sie durch concentrirte Schwefelsäure.

II. Superphosphat — Phosphoguano — Aufgeschlossener Peruguano.

211. — **Verschiedene Beschaffenheit dieser Düngemittel.** — Die Industrie der künstlichen Düngemittel liefert gegenwärtig unter den verschiedensten Namen, mit Schwefelsäure aufgeschlossene Phosphate, welche eine mehr oder weniger grosse Menge in Wasser oder in citronensaurem Ammoniak lösliche Phosphorsäure enthalten.

Bei der Analyse der Superphosphate müssen wir hauptsächlich zwei Fälle berücksichtigen: in dem einen Falle haben wir es mit

[1]) Ganz vorzügliche zur Zerkleinerung der Düngerproben geeignete Mühlen construirt nach meiner Angabe Mechanicus Lenoir — Raon-l'Etape (Vosges).

Produkten zu thun, welche Eisen und Thonerde nur spurenweise enthalten (Knochen-, Knochenkohle-, Guanosuperphosphat, aufgeschlossenen von der Gelatinefabrikation herrührenden präcipitirten phosphorsauren Kalk), im anderen Falle handelt es sich um Dünger, die so reich an Eisen und Thonerde sind, dass man zu einer speciellen Methode seine Zuflucht nehmen muss. In Nachstehendem werden wir die in beiden Fällen zu befolgenden Methoden besprechen.

Die Analyse der Knochensuperphosphate, des aufgeschlossenen Peruguanos, des Phosphoguanos, welche veränderliche Mengen von Stickstoff enthalten, erfordert die Bestimmung dieses Elementes, da seine Menge bei der Werthberechnung dieser hauptsächlich phosphorsäurehaltiger Dünger natürlich mit zu berücksichtigen ist.

Die Analyse der Superphosphate erfordert fast immer die Bestimmung der Phosphorsäure in seinen drei Verbindungsformen: 1. in Wasser lösliche, 2. in Wasser unlösliche, aber in citronensaurem Ammoniak lösliche Phosphorsäure (zurückgegangene Phosphorsäure, zweibasisch-phosphorsaurer Kalk und phosphorsaures Eisen), 3. in Wasser und in citronensaurem Ammoniak unlösliche, aber in verdünnten Mineralsäuren lösliche Phosphorsäure.

1. Fall. — Thonerde- und eisenfreie Superphosphate. — Nachdem man die eingesendete Probe so gut als möglich gemischt hat, wägt man 20 Gr. ab, rührt dieselbe in einem Mörser unter Vermeidung eines zu starken Druckes mit 50 bis 60 Cc. Wasser an, decantirt in einen Literkolben und wiederholt die Operation so lange, bis man die ganze Menge des Superphosphates in den Literballon geschlämmt hat. Hierauf verschliesst man den Kolben mit einem guten Korke und schüttelt denselben im Zeitraume einer Viertelstunde mehrmals lebhaft um. Es ist unnöthig, die Einwirkung länger andauern zu lassen, jedenfalls soll man eine Digestion während zweier Stunden nicht überschreiten.

Man filtrirt dann und sammelt schliesslich den unlöslichen Rückstand sorgfältig auf dem Filter. Nachdem man das Filtrat entfernt, wäscht man den Rückstand so lange mit Wasser aus, bis dasselbe nichts mehr auflöst, was man gewöhnlich durch Anwendung von 200 bis 300 Cc. erreicht. Da diese Operation einfach den Zweck hat, die dem unlöslichen Rückstande anhaftende lösliche Phosphorsäure zu entfernen, so braucht das ablaufende Wasser nicht aufgefangen zu werden. Das Filter wird getrocknet, sein Inhalt losgelöst, gewogen und in einem Mörser gut zerrieben.

Wir werden sogleich sehen, zu welchem Zwecke diese Operation vorgenommen worden ist.

212. — **Bestimmung der in Wasser löslichen Phosphorsäure.** — Man misst 50 Cc. der wässerigen Lösung ab, welcher 1 Gr. Substanz entsprechen und bestimmt die Phosphorsäure entweder mittelst Uranlösung (s. § 70), oder mittelst Magnesiamixtur (s. § 73).

213. — **Bestimmung der zurückgegangenen und der in Säuren löslichen Phosphorsäure.** — 2 Gr. des unlöslichen Rückstandes werden mit citronensaurem Ammoniak behandelt und in der § 74 angegebenen Weise ausgewaschen. Hierauf wird der unlösliche Rückstand in einigen Cc. Salpetersäure aufgelöst, ungefähr bis auf 50 Cc. verdünnt und nachdem man die Salpetersäure fast vollständig durch Natronlauge gesättigt hat, mit Uranlösung titrirt.

Wägt man nochmals 2 Gr. des Rückstandes ab, löst in Säure auf, filtrirt und titrirt nach vorheriger Sättigung mit Natronlauge, so erfährt man durch Differenz die Menge der in citronensaurem Ammoniak löslichen Phosphorsäure.

Man kann zur gleichzeitigen Bestimmung der unlöslichen und zurückgegangenen Phosphorsäure auch folgenden Weg einschlagen. 2 Gr. des Rückstandes werden in verdünnter Salpetersäure aufgelöst, filtrirt und ungefähr auf 100 Cc. verdünnt. Hierauf fällt man mit Ammoniak, übersättigt mit Essigsäure, filtrirt, wäscht aus und wägt das unlösliche phosphorsaure Eisenoxyd, wenn seine Menge beträchtlich ist. Das Filtrat wird mit oxalsaurem Ammoniak versetzt, der Kalk abfiltrirt und die Phosphorsäure mit Magnesiamixtur ausgefällt. Man erfährt auf diese Weise die Gesammtmenge der unlöslichen und zurückgegangenen Phosphorsäure.

In ganz gleicher Weise verfährt man mit 2 Gr. des Rückstandes, welche man aber vorher mit citronensaurem Ammoniak behandelt hat und zieht die durch diese Bestimmung erhaltene Phosphorsäure von der oben erhaltenen Gesammtmenge ab. Die Differenz entspricht dem Gehalte an zurückgegangener Phosphorsäure. —

214. — **Wichtige Anmerkung.** — Man darf unter keiner Bedingung, wie es von einigen Chemikern vorgeschlagen worden ist, zur Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure oxalsaures Ammoniak verwenden. Fresenius, Neubauer und Lücke haben in ihrer Arbeit über die Analyse der phosphorsäurehaltigen Düngemittel nachgewiesen, dass das oxalsaure Ammoniak sehr beträchtliche Mengen von dreibasisch-phosphorsaurem Kalke auflösen

kann. Wir haben diese Thatsache häufig zu bestätigen Gelegenheit gehabt und uns überzeugt, dass die Anwendung des oxalsauren Ammoniaks zu beträchtlichen Irrthümern Veranlassung geben kann. Wir rathen demnach ganz entschieden von der Anwendung dieses Salzes ab und empfehlen die des citronensauren Ammoniaks, welches in der von Fresenius, Neubauer und Lücke seit 1871 empfohlenen Weise angewendet, ganz zuverlässige Resultate giebt.

215. — **Bestimmung des Stickstoffs.** — Die Knochen- oder Knochenkohlesuperphosphate enthalten gewöhnlich geringe Mengen von Stickstoff, 0.25 bis 1 %. Man bestimmt dieselben durch Verbrennen von 2 Gr. der gut gemischten Probe mit Natronkalk nach der §§ 24—29 beschriebenen Methode.

Ist das Superphosphat durch Zusatz von schwefelsaurem Ammoniak ammoniakhaltig geworden und man will dessen Bestimmung ausführen, so destillirt man 50 Cc. der wässrigen Lösung in der § 200 beschriebenen Weise.

2. Fall. — Eisen- und thonerdereiche Superphosphate. — Die unter Anwendung von Phosphoriten, Coprolithen, und anderen fossilen Phosphaten bereiteten Superphosphate enthalten veränderliche Mengen von Eisen und Thonerde, welche die Anwendung der Uranmethode, selbst nach vorheriger Abscheidung des phosphorsauren Eisenoxydes, ganz unsicher machen. Wir empfehlen in allen diesen Fällen, sich der Molybdänmethode zu bedienen.

Man bereitet eine wässrige Lösung in der oben beschriebenen Weise, indem man 10 bis 20 Gr. mit Wasser abschlämmt, den unlöslichen Rückstand auf einem Filter sammelt, bis zum Verschwinden der sauren Reaction auswäscht und die Lösung auf 1000 Cc. verdünnt.

216. — **Bestimmung der in Wasser löslichen Phosphorsäure.** — 50 Cc. der Lösung fällt man mit Molybdänlösung unter Berücksichtigung der § 84 angegebenen Vorsichtsmassregeln.

217. — **Bestimmung der zurückgegangenen und unlöslichen Phosphorsäure.** — Der unlösliche Rückstand wird getrocknet, vom Filter losgelöst und gewogen. Er dient zur Bestimmung der zurückgegangenen und unlöslichen Phosphorsäure, welche man nach § 213 ausführt.

Man ersieht aus der ausführlichen Beschreibung der zur Analyse der Superphosphate einzuschlagenden Methode, dass wir immer mit einer Menge homogener Substanz arbeiten, welche einer ziemlich beträchtlichen Probenahme entspricht (10 bis 20 Gr.). — Wir

begnügen uns nie mit einer Probenahme von 2 Gr., da wir diese Menge für viel zu gering halten, um die mittlere Zusammensetzung der Superphosphate zu repräsentiren, welche nicht getrocknet und gepulvert werden können, um sie in ein homogenes Produkt zu verwandeln. Durch Auswaschen von 10, 15 oder 20 Gr. erhält man dagegen ein ganz gleichförmiges Pulver und verringert auf diese Weise den von dem Mangel an Homogenität der Probe herrührenden Fehler ganz beträchtlich.

III. Peruguano.

218. — **Eigenschaften des ächten Guano's.** — a) Mehr oder weniger dunkle, gelbbraune Färbung; leichtes, mit verschieden grossen, zerreiblichen Knollen untermischtes Pulver; die Knollen zeigen auf dem Bruche weisse Punkte und cristallinische Gebilde.

b) Eine kleine Menge reinen Guano's mit einigen Tropfen Salpetersäure befeuchtet und vorsichtig zur Trockne verdampft, lässt einen purpurrothen Rückstand (Harnsäure).

c) In einem Mörser mit Kalkmilch oder Aetzkalk zerrieben, entwickelt der Guano viel Ammoniak.

d) Mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Kalke oder einer bromirten Natronlauge begossen, entwickelt der Guano Stickstoff; 1 Gr. Guano kann im günstigsten Falle 60 bis 70 Cc. Gas liefern.

e) Wird der ächte Guano mit heissem Wasser behandelt, so giebt derselbe ungefähr 50 % lösliche Substanzen ab; die Lösung hat die Farbe des Madeiraweins, während die der geringwerthigen Sorten nur hellgelb gefärbt ist.

Die Lösung besitzt folgende Eigenschaften:

aa) Mit Aetzkalk oder Aetznatron behandelt, entwickelt sie einen starken Ammoniakgeruch.

bb) Nach Zusatz von Magnesiamixtur bildet sich ein Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniakmagnesia.

cc) Essigsäure und Chlorcalcium fällen: oxalsauren Kalk.

dd) Salzsäure und Chlorbaryum fällen: schwefelsauren Baryt.

f) Der ächte Guano verliert beim Glühen 60 bis 70 % seines Gewichtes.

g) Die Asche muss grauweiss sein, niemals roth; mit Salpetersäure behandelt, darf dieselbe nur wenig Kohlensäure entwickeln. Der unlösliche Rückstand beträgt 1 bis 3 %, in dem neuerdings

eingeführten Guano ist derselbe oft beträchtlicher. Die Menge der festen alkalischen Salze darf 5 bis 8 % nicht übersteigen.

219. — **Analyse des Guano.** — Die Bestimmung des Stickstoff- und Phosphorsäuregehaltes genügt, um den Handelswerth des Guano's festzustellen. Der gegenwärtig importirte Guano ist so wenig homogen und von so verschiedener Zusammensetzung, dass wir den Landwirth den Kauf von Rohguano so lange entschieden abrathen, bis die Verkäufer eine Garantie an Stickstoff und Phosphorsäure leisten. In den meisten Fällen wird von dem Chemiker nur die Bestimmung dieser beiden Pflanzennährstoffe verlangt, man verfährt dann zweckmässig in folgender Weise:

a) Bestimmung der Phosphorsäure. — Man zerkleinert 300 bis 500 Gr. Guano (Pulver und Knollen) in einem grossen Mörser unter Zuhülfenahme des Siebes.

2 bis 3 Gr. des feinen Pulvers werden mit einem Gemisch von 2 Theilen Natronhydrat und 1 Theil Salpeter oder chlorsaures Kali in einem Platintiegel zunächst bei niederer Temperatur, schliesslich bis zum Schmelzen erhitzt. Es empfiehlt sich 8 bis 10 Gr. des Gemisches auf 2 bis 3 Gr. Guano anzuwenden.

Nach dem Erkalten bringt man den Tiegel mit seinem Inhalte in ein Glas, setzt 150 Cc. Wasser und vorsichtig Schwefelsäure zu, erwärmt, verdampft die Lösung, scheidet die Kieselsäure ab, verdünnt auf 250 Cc. und bestimmt in 50 Cc. die Phosphorsäure mittelst Uranlösung.

b) Bestimmung des Stickstoffs. — Man verbrennt 0.500 Gr. Guano mit Natronkalk und trägt Sorge, möglichst schnell zu mischen, um Ammoniakverluste zu vermeiden.

Gewöhnlich ziehe ich vor, 20 bis 25 Gr. Guano auszuwaschen und in der Lösung das Ammoniak im Auslaugungsrückstande aber den organischen Stickstoff zu bestimmen.

Zur Bestimmung des fertiggebildeten Ammoniaks kann man auch die Schlösing'sche Methode (Kalkmilch) § 125 anwenden.

c) Bestimmung der Feuchtigkeit. — Die Wasserbestimmung kann man nicht durch einfaches Austrocknen bei 100° vornehmen, weil sich gleichzeitig mit dem Wasser Ammoniak entwickelt.

Man muss 1 bis 2 Gr. Guano in eine Liebig'sche Trockenröhre einführen und dieselbe einerseits mit einem Apparat, welcher einen continuirlichen Strom getrockneten Wasserstoffs entwickelt, anderseits mit einer Will- und Varentrapp'schen Röhre in Verbindung setzen, welche titrirte Schwefelsäure enthält. Die mit Guano

gefüllte Röhre taucht in ein Wasserbad ein, welches zum Kochen erhitzt wird, während man Wasserstoff über den Guano streichen lässt. Die Austrocknung dauert einige Stunden und muss man sich durch zwei aufeinanderfolgende Wägungen überzeugen, ob die Substanz noch an Gewicht verliert. Schliesslich bestimmt man durch Titrirung der Schwefelsäure das entwichene Ammoniak, zieht seine Menge von dem Gesammtverluste ab und erfährt so die Menge des im Guano enthaltenen Wassers.

220. — **Vollständige Guanoanalyse.** — Will man die vollständige Analyse einer Guanoprobe ausführen, was sehr selten gefordert wird, so verfährt man folgendermassen:

Man schmilzt 2 bis 3 Gr. in der oben angegebenen Weise, löst auf, dampft mit Salpetersäure zur Trockne, trennt die Kieselsäure und wägt dieselbe.

Im Filtrate bestimmt man Kalk, Magnesia und Phosphorsäure nach den gewöhnlichen Methoden. Zur Bestimmung der Alkalien äschert man 2 Gr. ohne Zusatz in einer Platinschale ein, löst in Salzsäure auf, trennt die Kieselsäure, fällt die Schwefelsäure mit Chlorbaryum und filtrirt den schwefelsauren Baryt. Nach Abscheidung des Kalkes, des Eisenoxydes, des überschüssigen Barytes und der Phosphorsäure durch Zusatz von Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak, verdampft man zur Trockne und glüht den Rückstand schwach. Durch Zusatz von Oxalsäure, Abdampfen und Glühen führt man die Alkalien in kohlensaure Salze über, trennt dieselben durch Auswaschen von der Magnesia, verwandelt dieselben in Chlorüre, dampft ab, wägt das Gemisch der Chloralkalien und trennt schliesslich das Kali als Kaliumplatinchlorid.

An Stelle dieser in den deutschen landwirthschaftlichen Versuchsstationen befolgten Methode kann man auch den im Kapitel „Analyse der Silicate" (§ 83 und folgende) beschriebenen Weg einschlagen.

IV. Poudrette, Kuchen von Leim- und von Fischabfällen.

221. — **Auszuführende Bestimmungen.** — Diese verschiedenen Düngemittel thierischen Ursprunges und einige industrielle Abfälle, wie die Oelkuchen von Raps, Erdnuss, Baumwollesamen, verdanken ihren landwirthschaftlichen Werth ihrem Gehalte an Stickstoff und Phosphorsäure. Ihr Gehalt an Kali ist so gering, dass man dieselben in die Categorie der Stickstoff-Phosphorsäure-Dünger stellen kann. Der Chemiker kann sich demnach, voraus-

gesetzt, dass der Absender nicht besondere Angaben macht, auf die Bestimmung des organischen Stickstoffs und der Gesammtphosphorsäure beschränken.

222. — **Bestimmung des Stickstoffs.** — Man wägt 25 bis 30 Gr. der Probe ab, trocknet auf dem Sandbade unter Notirung des Gewichtsverlustes, pulvert die Masse fein, wägt 1 Gr. ab, sobald es sich um einen Oelkuchen handelt, 2 Gr., wenn man eine Poudrette zu untersuchen hat und verbrennt mit Natronkalk.

223. — **Bestimmung der Phosphorsäure.** — 10 Gr. der getrockneten Substanz werden eingeäschert, mit verdünnter Salpetersäure behandelt und nach einstündiger Digestion filtrirt, der Rückstand ausgewaschen und das Filtrat auf 1000 Cc. gebracht. In 50 Cc. der Lösung bestimmt man die Phosphorsäure mit Uran (§ 72), oder wenn die Substanz eisen- oder thonerdehaltig ist, was man jedoch selten antrifft, mit Molybdänlösung.

224. — **Bestimmung des Kali's.** — Will man die Kalibestimmung ausführen, so löst man den Glührückstand von 5 bis 10 Gr. des Düngers in Salzsäure auf, entfernt Kalk, Magnesia, Schwefelsäure und Phosphorsäure durch die bekannten Methoden und bestimmt das Kali mittelst Platinchlorid.

VII. Kali-Phosphorsäure-Dünger.

Asche von Holz, Steinkohle und Torf.

225. — **Unausgelaugte Holzasche.** — Im weiteren Verlaufe unseres Buches werden wir die vollständige Analyse der Pflanzenaschen beschreiben und können uns hier auf die Kali- und Phosphorsäurebestimmung in den als Dünger verwendeten Aschen beschränken.

Die reichste der drei Aschen ist die unausgelaugte Holzasche. Uebrigens enthalten alle Pflanzenaschen Kali- und Phosphorsäure, wenn auch in sehr veränderlicher, so doch in genügender Menge, um als Dünger einen wirklichen Werth zu besitzen.

a) Kalibestimmung. — In den meisten Fällen genügt eine alkalimetrische Bestimmung, um den annähernden Gehalt einer Asche an Kali festzustellen. Man laugt zu diesem Zwecke 25 Gr. gesiebter Asche aus, verdünnt auf 1 Liter und titrirt 5 oder 10 Cc. mit Schwefelsäure. Will man eine vollständig zuverlässige Kali-

bestimmung ausführen, so wendet man die Trennung desselben mit Platinchlorid an.

b) Bestimmung der Phosphorsäure. — 10 Gr. in Wasser suspendirte Asche werden in verdünnter Salpetersäure vorsichtig aufgelöst, einige Zeit digerirt, die Lösung auf ein Liter gebracht und in 50 Cc. der filtrirten Lösung die Phosphorsäure mit molybdänsaurem Ammoniak ausgefällt.

226. — Ausgelaugte Holzasche. — Die ausgelaugte Holzasche enthält nur ganz geringe Mengen Kali, welche wir bei der Analyse vernachlässigen können. Man beschränkt sich demnach auf die Bestimmung der Phosphorsäure, indem man das im vorhergehenden Paragraphen angegebene Verfahren einschlägt. Gleiches gilt auch für die Analyse der kaliarmen Steinkohlen- und Torfasche.

VIII. Kali-Dünger.

Stassfurter Kalisalze — Kalisalze der „Salines du midi" — Rübenkalisalze — Chlorkalium und kohlensaures Kali.

227. — Methode von Stohmann. — Fast in allen Fällen (die Analyse des Kalisalpeters natürlich ausgenommen) hat man bei der Untersuchung der Kalisalze nur die Bestimmung des Kali's auszuführen, welches allein deren landwirthschaftlichen Werth bedingt. Die in den früheren Kapiteln beschriebenen Methoden und zwar hauptsächlich die auf der Anwendung des überchlorsauren Ammoniaks (§ 80) beruhenden eignen sich ganz gut zur Analyse dieser Düngemittel. Wir wollen jedoch hier noch die von Stohmann angegebene, von den deutschen und belgischen Stationen und von der Versuchsstation zu Nancy zur Analyse der Kalisalze angewendete Methode besprechen.

Stohmann's Methode beruht darauf, dass die Doppelchloride von Platin, Baryum, Calcium und Magnesium in Alkohol löslich sind, während das Kaliumplatinchlorid nahezu unlöslich ist. Es genügt demnach, nur die Abscheidung der Schwefelsäure vorzunehmen, bevor man zu der Lösung Platinchlorid setzt.

Man verfährt demnach in folgender Weise: 10 Gr. des gut gemischten und fein zerriebenen Salzes werden in einem Literkolben in 250 bis 300 Cc. Wasser aufgelöst, zum Kochen erhitzt, ohne den bleibenden unlöslichen Rückstand zu beachten und mit

Chlorbaryum versetzt. Wenn man sorgfältig arbeitet, das Reagens nur tropfenweise zusetzt und den schwefelsauren Baryt jedesmal absetzen lässt, bevor man wieder Chlorbaryum zufügt, so kann man jeden Ueberschuss von Barytsalz vermeiden. Das Volum des schwefelsauren Baryts ist so gering, dass sich eine Filtration als unnöthig erweist.

Nach dem Erkalten der Flüssigkeit verdünnt man auf 1000 Cc. Hat man dann vollständig absetzen lassen, so misst man 100 Cc. (entsprechend 1 Gr. Salz) ab, setzt einen Ueberschuss von Platinchlorid zu (ungefähr 2 Gr. metallisches Platin enthaltend) und verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne. Man nimmt mit Alkohol von 90⁰ auf u. s. w. und wägt das getrocknete Kaliumplatinchlorid.

228. — **Aufarbeitung der Platinrückstände.** — Die Stohmann'sche Methode hat den Uebelstand, grosse Mengen von Platinchlorid zu erfordern, aus welchem Grunde wir derselben die Trennung durch überchlorsaures Ammoniak vorziehen. Indessen wird dieser Uebelstand insofern compensirt, als die Wiedergewinnung des Platins aus den Platinrückständen sehr einfach ist. Abgesehen von der wohlbekannten Reduction der Platinsalze durch Wasserstoff, empfehle ich seiner Einfachheit wegen das von Knösel angegebene Verfahren. Das Kaliumplatinchlorid wird in einer Porcellanschale mit einem Ueberschuss von Natronlauge erhitzt und die alkoholischen Waschwässer in die kochende Flüssigkeit gegossen, wodurch in kurzer Zeit eine vollständige Reducirung der Platinsalze erzielt wird. Das metallische Platin setzt sich auf dem Boden des Ballons als feines Pulver ab und die Reduction ist beendet, sobald die überstehende Flüssigkeit fast farblos geworden ist. Man wäscht mit kochendem Wasser, schliesslich mit destillirtem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaction aus, trocknet, glüht das Platin, kocht es einige Male mit Salzsäure und wäscht es mit destillirtem Wasser vollständig aus. Das so gereinigte metallische Platin wird schliesslich in Königswasser aufgelöst, das Platinchlorid so oft mit destillirtem Wasser zur Trockne verdampft, bis die letzten Spuren Säure entwichen sind und schliesslich in Wasser aufgelöst.

229. — **Anwesenheit von Chlormagnesium.** — Man muss sich überzeugen, ob die Kalisalze frei von Chlormagnesium sind, ein für die Vegetation höchst schädliches Salz. Sind die Roh-Kalisalze nämlich nicht genügend calcinirt worden, so war die Zersetzung des vorhandenen Chlormagnesiums unvollständig und

in diesem Falle können die Kalisalze als ein wahres Gift wirken. Die qualitative Prüfung auf Chlormagnesium ist demnach immer zu empfehlen.

IX. Analyse der gemischten Dünger.

230. — **Hypothetische Zusammensetzung der gemischten Dünger.** — Wir setzen voraus, dass wir es mit einem Gemische von Superphosphat, Kali- oder Natronsalpeter, schwefelsaurem Ammoniak, Chlorkalium, schwefelsaurem Kali und stickstoffhaltigen organischen Substanzen zu thun haben.

Ein derartiges Gemisch repräsentirt den complicirtesten Fall, welcher sich dem Chemiker darbieten kann und enthält die Pflanzennährstoffe in folgenden Verbindungsformen:

1. Stickstoff in organischer Verbindung;
2. Stickstoff als Salpetersäure;
3. Stickstoff als Ammoniak;
4. Phosphorsäure in Wasser löslich (PO_5. CaO. 2 HO);
5. Phosphorsäure in citronensaurem Ammoniak löslich (PO_5. 2 CaO. HO oder PO_5. $Fe_2\,O_3$. u. s. w.);
6. Phosphorsäure im unlöslichen Zustande (PO_5. 3 CaO);
7. Kali als Nitrat, Sulphat oder Chlorür.

231. — **Gang der Analyse.** — Man mischt die Probe zunächst so innig wie möglich im Mörser und wägt dann 10 Gr. ab, welche man zur Bestimmung des Wassergehaltes bei 110° trocknet. Ferner übergiesst man 50 Gr. Substanz in einem starken Ballon mit 7- bis 800 Cc. Wasser und lässt unter öfterem Umschütteln während einer Stunde stehen. Nach dieser Zeit kann man sicher sein, dass alle löslichen Mineralsubstanzen in Lösung übergegangen sind. Man decantirt, bringt schliesslich den unlöslichen Rückstand auf das Filter, wäscht aus und verdünnt das Filtrat auf 1 Liter. Sollten, nachdem man mit 1 Liter Wasser ausgewaschen hat, noch Spuren von Phosphorsäure, Chlor u. s. w. in Lösung gehen, so setzt man das Auswaschen fort, indem man das Gesammtvolum misst. In den allermeisten Fällen genügt ein Liter zur vollständigen Auslaugung.

Der Rückstand wird im Filter bei 110° getrocknet, schliesslich vom Filter losgelöst, gewogen und in einem trocknen und wohlverschlossenen Gläschen aufgehoben.

A. Bestimmung der in Wasser löslichen Substanzen.

232. — **Bestimmung des Ammoniaks.** — Man misst 25 oder 50 Cc. der filtrirten Flüssigkeit ab und bestimmt darin das Ammoniak nach § 200.

233. — **Bestimmung der Salpetersäure.** — Man concentrirt 500 Cc. der Lösung bis auf ungefähr 100 Cc., setzt einige Tropfen Salzsäure zu, um etwa vorhandene kohlensaure Salze zu zersetzen, decantirt in ein 100 Cc.-Kölbchen, spült die Schale aus und füllt bis zur Marke an. Diese Flüssigkeit untersucht man nach Schlösing (§ 39), indem man 5, 10, 15 oder 20 Cc. zur Analyse verwendet, jedenfalls genug, um wenigstens 50 Cc. Stickoxydgas zu liefern. Vergleichsweise bestimmt man das von 5 Cc. der Normallösung entwickelte Volum und sucht in der Tabelle „Salpetersaures Natron" die entsprechende Stickstoffmenge auf.

234. — **Bestimmung der löslichen Phosphorsäure.** — In 50 Cc. der Lösung bestimmt man die Phosphorsäure mittelst Uran (§ 72) oder mit Hülfe der Magnesiamixtur nach vorherigem Abscheiden des phosphorsauren Eisenoxydes, wenn etwas Eisen in der Lösung vorhanden sein sollte.

235. — **Bestimmung des Kali's.** — In 100 Cc. der Lösung fällt man die Schwefelsäure durch Chlorbaryum, den Kalk, die Phosphorsäure u. s. w. durch Ammoniak und oxalsaures Ammoniak, filtrirt, dampft in einer Porcellanschale unter Zusatz von Salzsäure, um die Salpetersäure auszutreiben, zur Trockne und bestimmt das Kali nach einer der beschriebenen Methoden.

B. Bestimmung der in Wasser unlöslichen Substanzen.

236. — **Bestimmung des Stickstoffs.** — Der unlösliche Rückstand wird so fein als möglich gepulvert und 2 Gr. desselben mit Natronkalk verbrannt.

237. — **Bestimmung der unlöslichen Phosphorsäure.** — Man löst 2 Gr. des Rückstandes in Salpetersäure auf, filtrirt und fällt mit Molybdänlösung. Wenn derselbe sehr reich an organischen Substanzen ist (z. B. die Poudrette), so empfiehlt es sich, 5 bis 10 Gr. des Rückstandes zu glühen, den Gewichtsverlust an organischen Substanzen zu notiren und die Asche in verdünnter Salpetersäure

aufzulösen. Die Anwendung der Molybdänmethode setzt ein vorheriges Zerstören der organischen Substanz voraus, entweder durch Oxydiren mittelst Salpetersäure, oder durch Einäscherung.

238. — **Bestimmung der in citronensaurem Ammoniak löslichen Phosphorsäure.** — 2 Gr. des pulverförmigen Auslaugungsrückstandes werden mit 30 bis 40 Cc. citronensaurem Ammoniak behandelt und unter öfterem Umrühren während zweier Stunden bei 50° digerirt.

Der ungelöste Rückstand wird abfiltrirt, mit verdünntem citronensauren Ammoniak, schliesslich mit destillirtem Wasser ausgewaschen, mit dem Filter in einen Ballon gebracht, in Salpetersäure aufgelöst und die Phosphorsäure mittelst Molybdänlösung bestimmt. Die so erhaltene Menge Phosphorsäure zieht man von der im vorherstehenden § ausgemittelten ab und erfährt auf diese Weise den Gehalt des Auslaugungsrückstandes, beziehentlich des untersuchten Düngers an zurückgegangener Phosphorsäure.

IV. Kapitel.

Analyse der Pflanzen und ihrer wichtigsten Produkte.

Pflanzenanalyse. — Analyse des Tabaks. — Analyse der Pflanzenasche. — Bestimmung des Tannins in den Gerbmaterialien. — Futteranalyse; Heu; Stroh. — Analyse der Körner und Samen. — Oelkuchen; Träber; Kleie. — Sauerfutter. — Kartoffeln und Topinambur. — Rüben. — Bier und Wein. — Verfälschung des Weins. — Würze, Melasse, Schlämpe. — Untersuchung des Essigs. — Pflanzenöle und ihre Verfälschungen. —

I. Analyse der Pflanzen.

239. — **Allgemeine Bemerkungen.** — In den ersten drei Kapiteln unseres Lehrbuches haben wir die allgemeinen analytischen Methoden und deren Anwendung auf die Untersuchung des Ackerbodens, der Wässer und der Handelsdünger besprochen.

Wir wollen uns jetzt zu den Vegetabilien und den aus ihnen gewonnenen Produkten wenden und zwar zunächst die analytischen Methoden besprechen, mit Hülfe deren wir die unmittelbare Zusammensetzung der Pflanzen und besonders der Futterstoffe feststellen.

240. — **Unmittelbare Zusammensetzung der Pflanzen.** — Die Elementaranalyse einer Pflanze (§§ 15 und folgende) lehrt uns zwar ihren Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff kennen, welche dieselbe der Luft oder dem Boden entnommen hat, aber sie klärt uns nur in sehr unvollkommener Weise über den Nährwerth eines Futtermittels, oder über die toxikologischen Eigenschaften einer Pflanze auf. Die Trennung und die Bestimmung der einzelnen Verbindungen, zu denen die obigen Elemente gruppirt sind: Cellulose, Stärkemehl, Fett, Proteïnstoffe, organische Säuren und Basen,

Zucker, Harz u. s. w. ist in vielen Fällen von dem höchsten Interesse. Die Resultate, welche die unmittelbare Analyse besonders dem Landwirthe bietet, gestättet demselben eine rationelle Aufstellung der Futterrationen, eine richtige Beurtheilung des industriellen Werthes seiner Handelspflanzen (Rüben, Kartoffeln u. s. w.) und in gewissen Fällen eine zweckmässige Auswahl der künstlichen Düngemittel.

Obgleich in dieser, 1824 von Chevreul inaugurirten Richtung der analytischen Chemie noch sehr viel zu thun ist, so können wir doch schon jetzt die Zusammensetzung der Ernten in einer den oben angegebenen Zwecken genügenden Weise feststellen.

Wir beginnen damit, als Beispiel die vollständige Analyse der Tabakspflanze, wie dieselbe in der „Ecole des manufactures de l'Etat" von Schlösing gelehrt wird, zu besprechen, um hierauf in besonderen Kapiteln die häufiger in den agriculturchemischen Laboratorien vorkommenden speciellen Bestimmungen zu behandeln. Wir können unsern Lesern auf diese Weise einen vollständigen Ueberblick über den gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse in der Pflanzenanalyse bieten.

A. Vollständige Analyse des Tabaks.

241. — **Auszuführende Bestimmungen.** — Die Tabakspflanze, wie alle anderen Gewächse, enthält folgende Stoffe: Aepfelsäure, Citronensäure, Oxalsäure, Essigsäure, Pectinsäure; Stärkemehl, Cellulose, Zucker; in Aether lösliche Substanzen: Fett, Harz, ätherische Oele; Proteïnsubstanzen; ferner ein besonderes Alkaloïd: das Nicotin und Mineralsubstanzen, welche die Asche bilden und ungefähr 20 % der trocknen Pflanze ausmachen.

Wir werden die Trennung und Bestimmung dieser verschiedenen Körper ausführlich besprechen.

242. — **Nicotin.** — Der Tabak ist durch seinen Gehalt an Nicotin charakterisirt. Enthielte derselbe dieses Alkaloïd nicht, so wäre kein Grund vorhanden, warum die Tabaksconsumenten die Blätter des Tabaks denen anderer Pflanzen vorziehen. Da die Anwendung der Tabaksblätter in der Industrie von ihrem Gehalte an Nicotin abhängt, da ferner die Nicotinmenge der Produkte der Tabaksregie nur innerhalb enger Grenzen schwanken darf, so sieht man ein, dass die Bestimmung dieses Alkaloïdes von Wichtigkeit ist.

Die Nicotinbestimmung wird in folgender Weise ausgeführt: Der feingepulverte Tabak wird durch einige Tropfen Ammoniak alkalisch gemacht, um das Nicotin aus seinen Verbindungen frei zu machen und dann mit Aether im Verdrängungsapparate erschöpft. Der hierzu von Schlösing construirte Apparat ist in Fig. 31 dargestellt. Ein 100 bis 150 Cc. haltender Ballon A trägt einen doppelt-

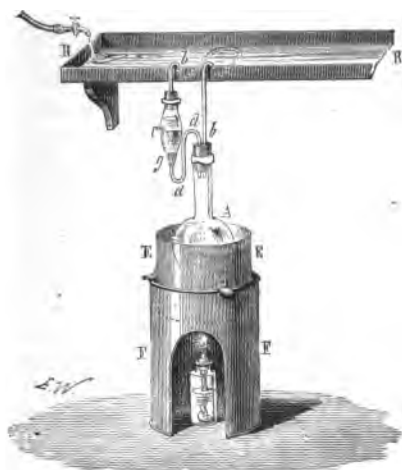


Fig. 31.
Schlösing's Verdrängungsapparat.

durchbohrten Kork. In der einen Oeffnung desselben steckt die zweimal gebogene Röhre d d', welche das Ende des Vorstosses c bildet, in der anderen die Glasröhre b, welche den Ballon mit dem Vorstoss verbindet, aber so gebogen ist, dass sie in ein Waschbassin RR zu liegen kommt und demnach die Rolle eines Kühlrohres spielt. Der Tabak befindet sich auf einem Baumwollestopfen und wird fortwährend vom Aether durchtränkt, welcher gleichzeitig das Ammoniak und das Nicotin auflöst. Da sich das Ammoniak immer auf's Neue verflüchtigt und mit dem Aether wieder verdichtet, so folgt daraus, dass der Tabak während der ganzen Dauer der Operation fortwährend mit einer alkalischen Flüssigkeit in Berührung ist, welche das vollständige Auslangen des Nicotins bedingt. Die Extraction erfordert 4 bis 6 Stunden, nach welcher Zeit man den Vorstoss entfernt und den Aether abdistillirt; man fängt denselben in einem kleinen Ballon auf, welchen

man mittelst eines Drahtes am Kühlbassin befestigt. Das Ammoniak verflüchtigt sich mit dem Aether und man unterbricht die Destillation, sobald der wiedergewonnene Aether keine alkalische Reaction mehr zeigt; es tritt dies gewöhnlich ein, sobald nur noch 10 bis 12 Cc. Lösung im Ballon A zurückbleiben. Da das Nicòtin beim Siedepunkte des Aethers fast unflüchtig ist, so ist der Verlust an Nicotin während des Abdestillirens vollständig zu vernachlässigen und man findet seine Gesammtmenge im Rückstande des Ballons, frei von Ammoniak. Man spült nun diese Nicotinlösung in ein Porcellanschälchen, wäscht mit kleinen Mengen reinen Aethers nach, lässt an der Luft verdunsten und hat schliesslich in der Schale einen schmierigen, aus Nicotin, grün- oder gelbgefärbtem Harze und Fett bestehenden Rückstand, in welchem man das Alkaloïd durch Titrirung mit Schwefelsäure bestimmen muss. Ein Aequivalent Nicotin $C_{20} H_{14} N_2$ wird genau durch ein Aequivalent Schwefelsäure gesättigt, wenn man demnach die verbrauchte Säure mit $\frac{162}{40}$ multiplicirt, so erfährt man die Menge des Nicotins. Bei den gewöhnlichen Titriranalysen haben die Chemiker die Gewohnheit, die Farbenveränderung der durch einige Tropfen Lackmustinktur gefärbten Flüssigkeit zu beobachten, bei der Bestimmung des Nicotins müssen wir anders verfahren, da die grünliche Färbung unserer Lösung und das Vorhandensein der Fett- und Harzkörper die deutliche Beobachtung des Farbenwechsels der Lackmustinktur unmöglich macht. Man setzt zunächst so lange tropfenweise Säure zu, bis sich Harz, Farbstoff u. s. w., welche vor dem Zusatz der Säure mit dem Nicotin innig vermischt waren, von der Flüssigkeit trennen und in einem Klumpen zusammenballen, was eine Annäherung an die vollständige Sättigung andeutet. Hierauf prüft man nach jedesmaligem Zusatz eines Tropfens Säure mit Lackmuspapier, indem man einen Platindraht in die Flüssigkeit taucht und das Papier betupft. Die Nicotinmenge, welche man so verliert, um einen blauen Fleck zu erzeugen, kann vernachlässigt werden. Ist die Flüssigkeit im weiteren Verlaufe der Analyse sehr verdünnt geworden und ist dieselbe nur noch ganz schwach alkalisch, so kann man ohne Bedenken die Lackmuspapierstreifen direct in die Flüssigkeit tauchen. Da jedoch die Angaben des Reagenspapiers nur dann genau sind, wenn dasselbe an der Luft getrocknet worden ist und es zu langwierig wäre, nach jedesmaligem Probiren auf das Trocknen zu warten, so breitet man, sobald man sich der Sättigung genähert hat,

sämmtliche Lackmusstreifen der jetzt folgenden Proben auf eine Glasplatte aus und schreibt die denselben correspondirenden Ablesungen der Bürette auf. Sobald sämmtliche Papiere getrocknet sind, kann man ohne Mühe dasjenige aussuchen, welches der genauen Neutralisirung entspricht und man erfährt auf diese Weise die zur Sättigung des Nicotins nöthigen Cc. Säure.

Das zur Analyse angewendete Tabaksgewicht ist gewöhnlich 10 Gr., die Säure enthält 5 Gr. SO_3 im Liter. Die Analyse kann sehr leicht auf 0.1 Cc., d. h. auf 0.5 Mgr. SO_3 oder 2 Mgr. Nicotin genau ausgeführt werden. Enthielte ein Tabak demnach nur 1 % Alkaloïd, so führen wir die Bestimmung auf $\frac{1}{50}$ genau aus. Die Annäherung wird natürlich um so grösser, je reicher der Tabak ist.

243. — **Bestimmung der Aepfelsäure und der Citronensäure.** — Der Reichthum der Tabaksasche an Basen, im Vergleich zu den vorhandenen Mineralsäuren, beweist, dass der Tabak sehr reich an organischen Säuren ist. Die Aepfelsäure und Citronensäure allein bilden schon 10 bis 14 %. Sie finden sich immer gemeinschaftlich vor und zwar nicht nur im Tabak, sondern jede Pflanze, in welcher man die eine der Säuren antrifft, enthält auch die andere, wenn man sich nur die Mühe giebt, dieselbe aufzusuchen. Die Löslichkeit der äpfelsauren und citronensauren Salze ein und derselben Basis bieten keine genügende Verschiedenheit dar, um hierauf eine Trennungsmethode gründen zu können, und selbst wenn eine solche vorhanden wäre, so läge der Uebelstand vor, dass das weniger lösliche Salz durch das leichter lösliche in Lösung gehalten und demnach an der Ausfällung verhindert würde. Der in der analytischen Chemie zur Trennung der Körper so häufig angewendete Weg der Ausfällung mit Hülfe eines im Ueberschusse angewendeten Reagens kann demnach hier nicht eingeschlagen werden und muss man zur fractionirten Ausfällung seine Zuflucht nehmen, unter genauer Berücksichtigung des Momentes, in welchem die eine Säure ausgefällt ist und die Niederschlagung der anderen beginnt. Die Bleisalze eignen sich ganz besonders zur Ausführung derartiger fractionirter Fällungen, und obgleich die Löslichkeit des äpfelsauren und citronensauen Bleis wenig differirt, so bietet dieselbe doch unter Einhaltung gewisser Bedingungen genügende Verschiedenheit dar, um die Trennung der beiden Säuren zu gestatten.

244. — **Princip der Methode.** — Löst man ein bekanntes Gewicht neutrales äpfelsaures Kali, Natron oder Ammoniak auf

und setzt, unter fortwährendem Umrühren, tropfenweise eine verdünnte, titrirte Lösung von essigsaurem Blei zu, so bildet jeder Tropfen einen Niederschlag, welcher sich jedoch wieder auflöst. Bald aber tritt ein Punkt ein, wo die Lösung gesättigt ist und der sich bildende Niederschlag permanent bleibt, dann liest man ab und erfährt so die Menge des angewendeten Bleioxydes. Sie beträgt 16 bis 18 % des zur vollständigen Ausfällung der abgewogenen Aepfelsäure nöthigen Oxydes.

Verfährt man in ganz gleicher Weise mit einem bestimmten Gewichte des entsprechenden citronensauren Salzes, so erhält man ein vollkommen gleiches Resultat. Der permanente Niederschlag erscheint, sobald man 16 bis 18 % der zur Bildung eines neutralen citronensauren Salzes erforderlichen Menge an Bleioxyd zugesetzt hat.

Bis hierher verhalten sich demnach beide Salze ganz gleich. Wiederholt man aber das Experiment mit einem Gemische beider Säuren, so erhält man einen Niederschlag lange vor dem Punkte, wo man 16 bis 18 % der den Aequivalenten beider Säuren entsprechenden Bleioxydmenge angewendet hat. Das citronensaure Blei ist nämlich weniger löslich in den äpfelsauren Alkalien, als das äpfelsaure Blei; da übrigens die Lösung an äpfelsaurem Blei nicht gesättigt ist, so wird der gebildete Citronensäureniederschlag frei von äpfelsaurem Salz sein. Man erkennt aus dieser Betrachtung die Möglichkeit einer ziemlich genauen Trennung beider Säuren, wenn es gelingt, den Augenblick festzustellen, wo alles citronensaure Salz ausgefällt ist und ein weiterer Zusatz von essigsaurem Blei die Niederschlagung der Aepfelsäure bedingen würde. Die Anwendung der Essigsäure gestattet dies, da sie das äpfelsaure Blei sofort, das citronensaure Salz dagegen nicht auflöst.

245. — **Trennung der Aepfelsäure von der Citronensäure.** — Besprechen wir zunächst den einfachsten Fall, in welchem es sich um die Trennung beider Säuren im reinen Zustande, bei Abwesenheit anderer Substanzen handelt.

Nachdem man die Lösung mittelst Ammoniak neutralisirt hat, macht man dieselbe ganz schwach essigsauer und setzt langsam unter fortwährendem Umrühren eine verdünnte Lösung von essigsaurem Blei zu (4 Theile Wasser, 1 Theil einer kaltgesättigten Bleiessiglösung), bis sich ein permanenter Niederschlag bildet. Nach einigen Augenblicken ist die überstehende Flüssigkeit so klar, dass man mittelst einer Pipette einen Cc. abheben und in ein Kelchglas bringen kann. Mit Hülfe einer sehr verdünnten Lösung von essig-

saurem Blei und eines Tropfens Essigsäure prüft man jetzt diesen Theil der Flüssigkeit, ob sich noch ein bleibender Niederschlag bildet, oder ob sich derselbe in der Essigsäure wieder auflöst. Im ersten Falle fährt man mit dem Zusatze des essigsauren Bleies fort, unter wiederholtem Prüfen eines kleinen Theils der Flüssigkeit und zwar so lange, bisman einen sich sofort in Essigsäure wieder auflösenden Niederschlag erhält. In diesem Momente ist die Citronensäure fast vollständig ausgefällt. Es ist selbstverständlich, dass man den abgehobenen Probe-Cc. jedesmal wieder in die zu titrirende Lösung zurückspülen muss und es ist rathsam, um eine Anhäufung der Essigsäure zu vermeiden, die Probeflüssigkeit jedesmal mittelst verdünnten Ammoniaks zu neutralisiren. Das Ammoniak bringt man zweckmässig in eine Bürette und man bestimmt vor Ausführung der Analyse wieviel Tropfen Ammoniak nöthig sind, um eine gewisse Anzahl Tropfen Essigsäure zu neutralisiren.

Das so ausgefällte citronensaure Blei ist vollständig neutral, man filtrirt es und wäscht aus. Da aber Wasser in Berührung mit citronensaurem Blei unlösliches basisches und lösliches saures Salz bildet, da ferner ein Zusatz von essigsaurem Blei zum Wasser das neutrale citronensaure Blei in basisches Salz verwandeln würde, so muss man mit destillirtem Wasser auswaschen, welchem man einige Tropfen Acetat und einige Tropfen Essigsäure zusetzt. Auf diese Weise verhindert man sowohl die Bildung eines basischen, als auch die eines sauren Salzes. Uebrigens beeilt man sich mit der Filtration, wäscht schliesslich mit Alkohol von 36° aus und kann das Auswaschen als beendet ansehen, sobald das Filtrat zur Hälfte aus Wasser und aus Alkohol besteht.

Im Filtrate scheidet sich, unter Einwirkung des Alkohols, die kleine noch in Lösung vorhandene Menge citronensaures Salz ab und reist etwas äpfelsaures Salz mit nieder, das Gesammtgewicht beider Niederschläge macht jedoch nur einen ganz geringen Bruchtheil beider Säuren aus. Nachdem dieser Niederschlag durch Filtration getrennt und ebenfalls mit Alkohol ausgewaschen worden ist, hat man im Filtrate nur die Aepfelsäure. Man darf dasselbe jedoch unter keiner Bedingung direct mit essigsaurem Blei fällen, da der Alkohol die Bildung eines basischen Salzes, von schwankender Zusammensetzung, bewirken würde. Man beginnt demnach damit, den Alkohol abzudampfen. Ist derselbe verjagt, so behandelt man den Rückstand mit essigsaurem Blei in Ueberschuss, übergiesst mit 5 bis 6 Volumen Alkohol von 36°, zu welchem

man ungefähr $\frac{1}{200}$ Essigsäure gemischt hat. Das äpfelsaure Blei scheidet sich vollständig als neutrales Salz ab und kann nach einigen Stunden abfiltrirt werden.

Wir haben es jetzt mit den drei Filtern zu thun, von denen das erste das citronensaure, das zweite ein Gemisch von citronensaurem und äpfelsaurem, das dritte Filter das äpfelsaure Blei enthält. Man trocknet dieselben im Gay-Lussac'schen Trockenschranke (Fig. 32) bei 100^0, lässt dann den Inhalt des ersten Filters in einen tarirten, vollstän-

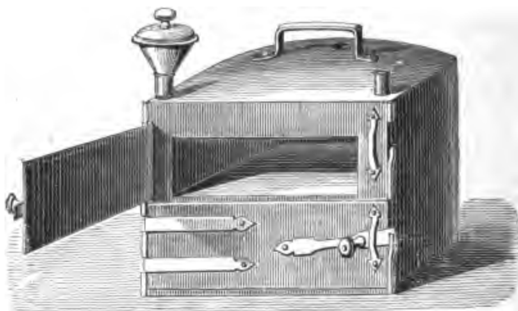


Fig. 32.
Trockenschrank von Gay-Lussac.

dig emaillirten Porcellantiegel fallen, wägt und äschert ein. Das erhaltene Gewicht Bleioxyd von dem Gesammtgewichte des Niederschlages abgezogen, ergiebt uns das der Citronensäure. Zur Controle berechnet man, ob die Menge der gefundenen Säure und des Oxydes in einem Verhältnisse stehen, welches der Formel $C_{12}. H_5. O_{11}. 3 PbO. HO$ entspricht. Sollte dies nicht sehr annähernd der Fall sein, so ist eine Verunreinigung des Niederschlages mit anderen organischen Substanzen wahrscheinlich. Um die Bestimmung der Citronensäure zu vollenden, müssen wir nur noch das Filter verbrennen, an welchem ein Theil des citronensauren Salzes haften geblieben ist, das zurückbleibende Bleioxyd wägen, das entsprechende Gewicht Citronensäure berechnen und dem schon gefundenen hinzufügen.

246. — Bestimmung der Aepfelsäure. — Die Bestimmung der Aepfelsäure geschieht mit dem dritten Filter in ganz gleicher Weise wie die der Citronensäure.

Was endlich das zweite Filter mit dem Gemische der beiden Bleisalze anbelangt, so äschert man dasselbe ebenfalls ein und

wägt das erhaltene Bleioxyd. Die Menge des Gemisches ist so gering, dass man keinen Fehler begeht, wenn man annimmt, dass der Niederschlag zu gleichen Theilen aus citronensaurem und äpfelsaurem Blei besteht. Man berechnet demnach die dem erhaltenen Gewichte an Bleioxyd äquivalente Menge beider Säuren.

Die vorgenommenen Controlbestimmungen mit Gemischen von reinem äpfelsaurem Ammoniak und reiner Citronensäure gestatten dem Autor dieser Methode zu behaupten, dass man bei der Bestimmung beider Säuren eine Annäherung von $\frac{1}{50}$ bis $\frac{1}{100}$ erreichen kann.

Man übersehe nicht, dass dieses Verfahren den Vortheil darbietet, ausser der Bestimmung, auch die Reinheitsprüfung der erhaltenen Trennungsprodukte zu gestatten. Diese Controle soll man übrigens nie vernachlässigen.

Nachdem wir jetzt die Trennungsmethode der Aepfelsäure und Citronensäure kennen gelernt haben, sobald uns dieselben gemischt, aber frei von andern Körpern vorliegen, müssen wir jetzt lernen, beide Säuren aus einer vegetabilischen Substanz, z. B. dem Tabak, zu isoliren.

247. — **Extraction der Aepfelsäure und der Citronensäure.** — Man kann die Lösung beider Säuren oder ihrer Salze zwar durch Erschöpfen mit Wasser oder Alkohol darstellen, aber das eine wie das andere der Lösungsmittel löst ausser den gesuchten Stoffen noch verschiedene andere auf, deren Trennung später sehr schwierig sein würde. Es ist demnach zweckmässiger, die Erschöpfung mit Aether vorzunehmen, welcher im Allgemeinen weder die mineralischen Salze, noch die Albuminsubstanzen, noch die stickstofffreien Extractivstoffe, wohl aber Fett, Harz, Farbstoffe u. s. w. auflöst. Die Trennung dieser letztgenannten Stoffe bietet jedoch keine Schwierigkeit dar.

Die Anwendung des Aethers erfordert, dass sich die organischen Säuren in freiem Zustande befinden, d. h. dass man sie vorher durch eine stärkere Säure, z. B. Schwefelsäure, aus ihren Verbindungen frei gemacht hat. Da übrigens sowohl Aepfel- als Citronensäure nur schwer in Aether löslich sind, so muss man die zu extrahirende Substanz mit einer grossen Menge Aether behandeln, was der beschriebene Apparat (Fig. 31, § 242) vorzüglich gestattet, da man die Circulation des Aethers beliebig lange fortsetzen kann.

Schlösing empfiehlt in folgender Weise zu verfahren: Man

examinirt zunächst die Asche der Substanz, um das Minimum der anzuwendenden Schwefelsäure berechnen zu können, welches natürlich der Menge der Basen entspricht, welche nicht an Mineralsäuren gebunden sind. Man fände z. B. in der Asche des Tabaks 60 % kohlensauren Kalk, 10 % kohlensaures Kali und 5 % kohlensaure Magnesia = 64 % Schwefelsäure, SO_3. Da nun 10 Gr. Tabak, welche wir zur Extraction der beiden organischen Säuren abwägen wollen, 2 Gr. Asche enthalten, so müsste man wenigstens 1.3 Gr. SO_3 anwenden. Um der Zersetzung der organischen Salze ganz sicher zu sein, verdoppelt man diese Menge und wägt demnach ungefähr 3 Gr. Säure ab. Nachdem dieselbe mit dem 4- bis 5fachen Gewicht Wasser verdünnt worden ist, giesst man die Säure auf die 10 Gr. Tabak und mischt gut durcheinander und zwar in dem Mörser, in welchem man die Zerkleinerung des Tabaks vorgenommen hat. Die Masse nimmt schliesslich eine teigförmige Beschaffenheit an und lässt sich im Mörser leicht bearbeiten, um das Ausquetschen des Saftes zu bewerkstelligen.

In dem Zustande, in welchem sich die Masse jetzt befindet, ist sie zur Extraction mit Aether nicht geeignet, dieselbe muss mit kleinen Bimsteinstücken vermischt werden, welche nicht nur eine Zertheilung der Masse bewirken, sondern auch den Ueberschuss an saurer Flüssigkeit aufsaugen, so dass dieselbe durch den Aether ausgelaugt, aber nicht mechanisch verdrängt wird. Bei g (Fig. 31, S. 195) wird das Extractionsgefäss mit einem lockeren Baumwollestopfen und einigen Stücken Bimstein verschlossen, hierauf der so zubereitete Tabak eingeführt und der Mörser mittelst eines Stückchens Filtrirpapier abgewischt, welches man ebenfalls in das Extractionsgefäss bringt.

Jetzt kann man zur Auslaugung schreiten. Alle organischen, in Aether löslichen Säuren, werden schliesslich vollständig aufgelöst. Die Oxalsäure und Weinsteinsäure schon in einigen Stunden, die Aepfelsäure und Citronensäure erst nach circa 15 Stunden. Die Extraction ist als beendet anzusehen, sobald einige Tropfen, welche man am Ausflusse der Röhre d auffängt, abgedampft, keinen sauerreagirenden Rückstand hinterlassen. Der Aether löst weder Salpetersäure, noch Salzsäure auf, wohl aber eine Spur Phosphorsäure; was die Schwefelsäure anbelangt, so bleibt dieselbe vollständig in der Substanz, sobald die Säure ungefähr mit dem 7- bis 8fachen seines Gewichtes verdünnt ist. In der That ist dies bei unserer Operation der Fall. Wir haben zur Säure ursprünglich 4 bis 5 Theile Wasser gesetzt, die Hälfte der Säure verbindet sich

aber mit den Basen, und der Rest ist demnach im 8- bis 10fachen Wasser gelöst und widersteht vollständig der Auflösung im Aether.

Nach der Verdampfung findet man an der Wand und dem Boden des Ballons einestheils ölförmige, fast farblose Tropfen[1]), anderntheils ungefärbte Krystalle von Oxalsäure und Weinsteinsäure, welche einen zusammenhängenden Kranz in der Höhe des Aetherniveaus bilden.

Um die Säuren aufzulösen, giesst man in den Ballon einige Cc. Wasser und schüttelt sie mit der ätherischen Flüssigkeit. Diese Mischung muss langsam ausgeführt werden, weil sich die Wassertropfen sonst mit einer Fettschicht umgeben, welche aus der ätherischen Lösung niedergeschlagen wird und sich, ähnlich wie die Fetttröpfchen der Milch, zu vereinigen weigern.

Die saure Lösung hebt man mit einer Pipette ab, wäscht mit Wasser nach, vereinigt die Waschwässer mit der Lösung in einem kleinen Becherglase und verjagt den Aether bei möglichst niedriger Temperatur.

Gewöhnlich ist die Lösung der organischen Säuren nur ganz schwach gelb gefärbt und enthält nur so geringe Mengen fremder Stoffe, dass man dieselben vollständig vernachlässigen kann. Hat man es mit Tabak zu thun, so enthält dieselbe nur folgende vier Säuren: Essigsäure, Oxalsäure, Aepfelsäure und Weinsteinsäure. Man sättigt dieselben durch Ammoniak, ohne Lackmustinktur anwenden zu müssen, da sich der geringste Ueberschuss an Alkali durch ein Braunwerden der Flüssigkeit verräth. Ist diese Farbenveränderung eingetreten, so kann man dieselbe durch Zusatz einiger Tropfen Essigsäure wieder aufheben. Hierauf fällt man die Oxalsäure durch eine verdünnte Lösung von essigsaurem Kalk unter Vermeidung eines Ueberschusses, da sonst die später auszufällenden Bleisalze der Aepfelsäure und Citronensäure leicht Kalksalze mit niederschlagen. Nachdem sich der oxalsaure Kalk vollständig abgesetzt hat, wird derselbe filtrirt, gewaschen und getrocknet. Man kann nun in diesem Niederschlage entweder den Kalk direct bestimmen und die ihm äquivalente Menge Oxalsäure berechnen, oder, was vorzuziehen ist, den oxalsauren Kalk auf einem gewogenen Filter sammeln, trocknen und wägen. Das so erhaltene Gewicht an oxalsaurem Kalk wird durch eine Kalkbestimmung controlirt, da seine Menge natürlich der Formel des bei

[1]) Diese Tropfen bestehen aus der concentrirten, wässrigen Lösung der Aepfelsäure und Citronensäure.

100° getrockneten oxalsauren Kalkes $C_4 O_6 . 2 CaO. 4 HO$ entsprechen muss. Wir erfahren auf diese Weise, ob das erhaltene Kalksalz rein oder mit fremden Körpern vermischt war.

Die Aepfelsäure und Citronensäure befinden sich in dem Filtrate in dem Zustande, welcher die oben beschriebene Trennungsmethode voraussetzt. Die vom Aether aufgelösten Spuren Phosphorsäure, welche kaum einige Milligramme betragen, werden als phosphorsaures Blei mit der Citronensäure niedergeschlagen. Man kann dessen Gewicht in Abzug bringen, nachdem man eingeäschert, das Bleioxyd in Essigsäure aufgelöst und das phosphorsaure Bleioxyd getrennt und gewogen hat.

Was die gleichzeitig mit den anderen organischen Säuren aus dem Tabak extrahirte Essigsäure anbelangt, so berücksichtigen wir dieselbe hier nicht, da wir dieselbe direct bestimmen.

248. — Essigsäure. — Die Löslichkeit der essigsauren Salze in Wasser und Alkohol schliesst die Anwendung von Fällungsmethoden zur Bestimmung der Essigsäure aus. Die Essigsäure ist aber flüchtig und diese Eigenschaft, welche zu selten zu deren Bestimmung benutzt wird, gestattet uns die Trennung der Essigsäure in sehr einfacher Weise.

Wir bedienen uns eines Stromes Wasserdampf, um die durch eine nicht flüchtige Säure vorher freigemachte Essigsäure zu verflüchtigen. Es ist hierbei einleuchtend, dass die Menge des nöthigen Wasserdampfes und die Dauer der Operation um so geringer sein wird, je kleiner das Volum der die Essigsäure enthaltenden Lösung ist. Die Erfüllung dieser Bedingung wird in folgender Weise erreicht:

Die zu analysirende Substanz (z. B. 10 Gr. Tabak) wird in Pulver verwandelt, mit Wasser besprengt, mit ein wenig feingepulverter Weinsteinsäure innig gemischt, in die Röhre A eingeführt und in derselben durch zwei Baumwolle- oder Asbestpfropfen gehalten. Die Röhre A steckt in einem unten verengten Glascylinder B und steht mit dem Kühlrohr E in Verbindung, welches sich in einem mit kaltem Wasser umgebenen Glasgefässe befindet. Mit Hülfe des zum Kochen erhitzten Ballons D füllt man den Glascylinder B mit Wasserdämpfen, welche A umspülen und durch sein unteres Ende entweichen, da man dasselbe noch nicht mittelst des die Röhre F tragenden Korkes verschlossen hat. Nach 15 bis 20 Minuten, d. h. sobald A die Temperatur des Wasserdampfes angenommen hat, schliesst man B mittelst der in Wasser tauchenden Röhre F. Jetzt ist der Wasserdampf gezwungen, durch die Röhre A zu

streichen; da dieselbe die Temperatur des Dampfes angenommen hat, so findet keine Condensation statt und sämmtliche Essigsäure wird in das Kühlrohr E geführt, wo sie sich verdichtet und im Ballon G, welcher einige Tropfen Lackmus enthält, ansammelt. Nach ungefähr 20 Minuten ist die Analyse beendet. Die Essigsäure wird, während der Operation, durch tropfenweisen Zusatz einer titrirten Barytlösung gesättigt, so dass mit Beendigung der Destillation auch die Titrirung vollendet ist. Ein mechanisches Fort-

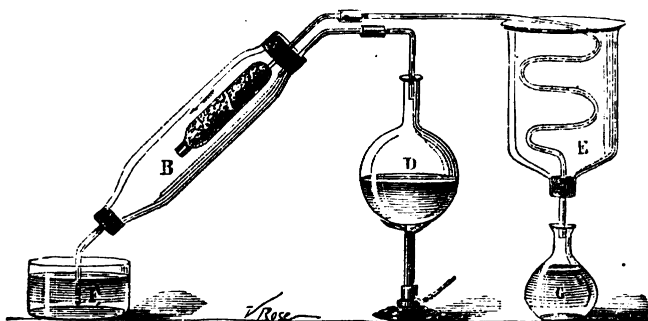


Fig. 33.

Apparat zur Bestimmung der Essigsäure.

reissen der Weinsteinsäure ist nicht zu befürchten, sobald man der Dampfableitungsröhre einen Durchmesser von 8 Millimeter giebt.[1])

Der Cylinder B spielt die höchst wichtige Rolle, die Condensation von Wasserdämpfen in A zu vermeiden. Fände dieselbe statt, so würde sich bald eine stark gefärbte, sehr saure Lösung bilden, welche zum Theil in das Kühlrohr geführt werden würde. Arbeitet man in der oben beschriebenen Weise, so kann man sicher sein, dass der Wasserdampf weder Salpetersäure, noch Salzsäure, noch Oxalsäure und Weinsteinsäure überführt.

Es ist kaum nöthig anzuführen, dass die angegebene Methode einer allgemeinen Anwendung fähig ist. In gewissen Fällen kann die Essigsäure von anderen flüchtigen Säuren wie: Ameisensäure,

[1]) Das Ende des Kühlrohres E muss natürlich in die Flüssigkeit des Ballons G ragen. Fig. 33 stellt irrthümlich die Röhre E zu kurz dar, da sie nur bis in den Hals des Ballons reicht.

Buttersäure u. s. w. begleitet werden, dann muss man natürlich deren Isolirung vornehmen. Jedenfalls erreicht aber die beschriebene Methode die Trennung der flüchtigen Säuren, worauf es ja in der Hauptsache ankommt.

249. — **Schleimstoffe.** — Die Schleimstoffe können in drei Klassen gebracht werden, deren Vertreter folgende Verbindungen sind: Pectose (neutral und unlöslich), Pectin (neutral und löslich) und Pectinsäure (sehr wenig löslich, mit Kali, Natron und Ammoniak, aber lösliche Salze bildend). Der eine oder der andere dieser Körper findet sich immer in den Pflanzen, wir halten es demnach für nützlich, den allgemeinen Gang zur Bestimmung der Schleimstoffe anzugeben.

250. — **Pectinsäure.** — Die Pectinsäure findet sich an Kalk gebunden, hauptsächlich in den Blattrippen, weniger im Parenchym, wo das unlösliche Kalksalz, gemeinschaftlich mit der Cellulose, den Organen der Pflanze die nöthige Steifheit verleiht. Zur Bestimmung der Pectinsäure liegt folgender Gang am nächsten: Erschöpfen der organischen Substanz durch Wasser, Ausziehen des Kalkes, der Magnesia, der Phosphate u. s. w. mittelst verdünnter Salzsäure, Auflösen der freigemachten Säure durch ein Alkali und Bestimmung in der so erhaltenen Lösung. Diese Methode kann wohl zur Darstellung, aber nicht zur quantitativen Bestimmung angewendet werden, da die Pectinsäure nicht vollständig unlöslich in Wasser ist, besonders wenn dieselbe mit anderen löslichen Verbindungen des Pflanzenreichs gemischt vorkommt und weil das zugesetzte Alkali eine gewisse Menge brauner Farbstoffe auflösen würde, welche sehr schwer wieder zu trennen sind. Wir ziehen demnach folgendes Verfahren vor:

Die in Pulver verwandelte Substanz wird in einem Trichter langsam mit Alkohol von 36^0 ausgewaschen, welcher mit $^1/_4$ concentrirter Salzsäure vermischt ist. Enthält das Filtrat keine Spur Kalk mehr, so verdrängt man die Säure vollständig durch gewöhnlichen Alkohol. Die Pectinsäure ist auf diese Weise ohne Verlust freigemacht worden. Die Substanz wird dann mit Hülfe einer Spritzflasche in einen Literkolben gespült, welchen man bis $^3/_4$ mit destillirtem Wasser anfüllt und zu dem man eine heisse Lösung von oxalsaurem Ammoniak setzt, welche wenigstens 2 Gr. Salz auf 1 Gr. Pectinsäure enthält. Hierauf erhitzt man während 1 bis 2 Stunden bei 35^0. Das oxalsaure Ammoniak, sowie andere Salze organischer Säuren, haben nach Frémy die Eigenschaft, die Pectinsäure aufzulösen. Die Flüssigkeit bleibt farblos, weil die in den Alkalien löslichen braunen

Substanzen sich in einer neutralen oder schwachsauren Flüssigkeit nicht auflösen und lässt sich ferner viel leichter filtriren, als eine alkalische Pectinsäurelösung. Nachdem man filtrirt und ausgewaschen hat, fällt man das Filtrat mit essigsaurem Kalk in Ueberschuss und erhält einen voluminösen Niederschlag von oxalsaurem und pectinsaurem Kalk, aus welchem man die Pectinsäure durch stark mit Salzsäure angesäuerten Alkohol abscheiden könnte. Man kann diese Operation jedoch umgehen, wenn man die angewendete Menge oxalsaures Ammoniak, welches natürlich rein sein muss, gewogen hat. In diesem Falle filtrirt man den oxalsauren und pectinsauren Kalk auf ein gewogenes Filter, wäscht mit Wasser, dann mit Alkohol aus, um die Austrocknung zu erleichtern, trocknet und wägt. Wenn man nun den erhaltenen Niederschlag einäschert und den Kalk bestimmt, von diesem Gewichte die dem angewendeten oxalsauren Ammoniak äquivalente Menge Kalk abzieht, so bleibt die Kalkmenge übrig, welche mit der Pectinsäure verbunden ist. Wir besitzen demnach alle Angaben, welche zur Berechnung des in dem Niederschlage enthaltenen Gewichts Pectinsäure nöthig sind. Bei der Ausführung dieser Rechnung darf man nicht übersehen, dass der oxalsaure Kalk, welcher bei 100° vier Aequivalente Wasser hält, beim Behandeln mit Alkohol zwei Aequivalente verliert, demnach folgende Formel hat: $C_4 O_6 . 2 CaO . 2 HO$.

Führt man die Analyse der Tabaksblätter aus, in dem Zustände, in welchem dieselben verarbeitet werden, so genügen 5 Gr. Substanz, da dieselben von Schleimstoffen nur Pectinsäure enthalten.

251. — **Pectose.** — Wir setzen zunächst voraus, dass wir es mit einer organischen Substanz zu thun haben, welche nur Pectose, weder Pectin noch Pectinsäure enthält. Da die Pectose sich durch kalte Salzsäure nicht verändert, beim Kochen mit Alkalien aber leicht in Pectinsäure übergeht, so könnte man geneigt sein, ihre Bestimmung in der Weise ausführen zu wollen, dass man die Substanz mit verdünnter Salzsäure erschöpft, die Lösung mit einem Alkali kocht und die gebildete Pectinsäure bestimmt. Dieses Verfahren würde jedoch folgende Uebelstände darbieten: 1. das Alkali löst braune Farbstoffe auf, welche man nicht mehr trennen könnte; 2. unter gleichzeitiger Einwirkung der Wärme und eines Alkalis verwandelt sich ein Theil der Pectinsäure in Metapectinsäure, welche man nicht gemeinschaftlich mit der Pectinsäure bestimmen kann; 3. das Stärkemehl, welches so verbreitet in den Pflanzen ist, wird bei dieser Behandlung löslich und kann dann

nicht von der Pectinsäure getrennt werden, da es beim Ausfällen derselben ebenfalls niedergeschlagen wird. Wir können alle diese Uebelstände vermeiden, wenn wir in folgender Weise verfahren:

5 bis 10 Gr. der zu untersuchenden, gepulverten Substanz werden in einen Ballon von 250 Cc. gebracht und mit 150 Cc. Alkohol von 36° übergossen, zu welchem man 1 Gr. geglühtes doppeltkohlensaures Kali setzt, das man in möglichst wenig Wasser aufgelöst hat. Dann erhitzt man unter fortwährendem Umrühren während einer halben Stunde bei 75°, indem man einen Kork, welcher eine lange Glasröhre trägt, aufsetzt, um die Alkoholdämpfe zu condensiren. Der Zweck der Operation ist die Ueberführung der Pectose in Pectinsäure, während der Alkohol das Stärkemehl verhindert, in lösliche Verbindungen überzugehen. Nach Filtration hat man eine Pectinsäurelösung, welche man in der bereits besprochenen Weise behandelt. Diese Methode ist zur Analyse sehr stärkemehlreicher Substanzen, z. B. der Kartoffeln, mit Erfolg angewendet worden.

252. — **Pectin.** — Braconnot hat gezeigt, dass das Pectin schon durch verdünnte Alkalilösungen augenblicklich in Pectinsäure übergeführt wird. Da diese Umsetzung auch in alkalischgemachten Alkohol vor sich geht, so ist es sehr einfach die Bestimmung des Pectins auf die der Pectinsäure zurückzuführen.

Betrachten wir jetzt den Fall, wo wir es mit einem Gemische von Pectin, Pectose und Pectinsäure zu thun haben.

253. — **Pectinsäure und Pectose.** — Man behandelt die Substanz zunächst in der Weise, wie wir zur Bestimmung der Pectinsäure angegeben haben. Da die Pectose weder durch salzsauren Alkohol, noch durch oxalsaures Ammoniak angegriffen wird, so kann man in den von der Pectinsäurebestimmung herrührenden Rückstand die Pectose durch Behandeln mit alkalischem Alkohol in Pectinsäure überführen und ihr Gewicht feststellen.

254. — **Pectinsäure, Pectose, Pectin.** — Das Pectin wird durch Wasser ausgewaschen und in der Lösung bestimmt und der pectose- und pectinsäurehaltige Rückstand nach dem in § 251 und § 253 beschriebenen Verfahren behandelt. Die Extraction des Pectins bringt leicht eine gewisse Menge Pectinsäure in Lösung, so enthält z. B. der Saft der reifen Birne neben Pectin etwas Pectinsäure, welche durch die äpfelsauren Salze in Lösung gehalten wird. In diesem Falle ist es zweckmässig, die Lösung durch ein neutrales

Kalksalz zu fällen, welches die Pectinsäure niederschlägt, ohne auf das Pectin einzuwirken.

Bei den meisten analytischen Untersuchungen ist es unnöthig, die besonderen Formen, in welchen sich die Schleimstoffe in dem Untersuchungsobjecte befinden, festzustellen. Sie haben entschieden gleiche Abstammung und genügt es demnach, die Gesammtmenge der Schleimstoffe in Form von Pectinsäure abzuscheiden, was die Analyse natürlich wesentlich vereinfacht. Man hat in diesem Falle nur nöthig, das Pectin und die Pectose durch Behandeln mit alkalischem Alkohol in Pectinsäure überzuführen und deren Gesammtmenge zu bestimmen.

Wir haben bei allen soeben besprochenen analytischen Operationen die Anwendung gepulverter Substanzen vorausgesetzt, was zum Gelingen der Operation unbedingt nöthig ist. Die Erfüllung dieser Bedingung bietet jedoch oft grosse Schwierigkeiten dar, besonders wenn es sich um grüne, saftreiche Pflanzentheile wie Blätter, oder um Früchte handelt. Ein Zerstossen ist in diesem Falle ganz unmöglich, der ausgequetschte Saft würde sich übrigens an der Luft schnell zersetzen. Man muss demnach immer damit beginnen, die Substanz möglichst wasserfrei zu machen. Aber auch die Austrocknung im Trockenschranke ist insofern bedenklich, als sie eine Zersetzung gewisser Verbindungen bedingen kann; so ist es z. B. wohl kaum möglich, bei einer Untersuchung über das Reifen der Früchte, Birnen- oder Aepfelschnitte in einem Trockenschranke trocknen zu wollen, ohne die Schleimstoffe zu zersetzen oder zu verändern. Wir ziehen die Anwendung des Alkohol als Entwässerungsmittel vor und in allen Fällen, wo es sich um die vollständige organische Analyse einer frischen Pflanzensubstanz, z. B. der Tabaksblätter, der Rübe und der Früchte handelt, übergiessen wir die gewogene, beziehentlich zerschnittene Substanz mit Alkohol. Dieser löst natürlich gewisse Stoffe auf, welche man in der alkoholischen Lösung nicht vernachlässigen darf, es ist dies aber kein Uebelstand, sondern im Gegentheil ein Anfang der Trennung der verschiedenen Verbindungen, mit denen es wir zu thun haben. Der mit Alkohol durchtränkte Macerationsrückstand kann dann schnell getrocknet und zerkleinert werden, ohne eine Zersetzung befürchten zu müssen.

255. — **Zucker.** — Die Blätter des grünen Tabaks enthalten eine sehr geringe Menge Zucker, während das Mark der Stengel etwas reicher an Zucker ist. Will man denselben bestimmen, so erschöpft man durch Alkohol von 36°, verdampft die salpetersauren

Salze, Chloride, Harze, Chlorophyll, äpfelsaure Salze, Nicotin und Zucker haltende Lösung zur Trockne, nimmt mit Wasser auf und bestimmt in der filtrirten Flüssigkeit den Zucker nach Neubauer (s. Analyse der Zuckerrüben). Während der schwachen Gährung, welche der Tabak in den Magazinen des Producenten durchläuft, verschwindet der Zucker und die den Fabriken gelieferten Blätter enthalten deshalb keinen mehr.

256. — **Stärkemehl.** — Das Stärkemehl existirt im Tabak, wie in den meisten der Pflanzen, aber in geringer Menge. In gewissen Fällen kann die Menge desselben jedoch bedeutend gesteigert werden, so z. B. wenn man die Absorption der mineralischen Nährstoffe durch die Wurzeln herabdrückt. Man kann dies erreichen, sobald man eine Pflanze in einer abgeschlossenen Atmosphäre, welcher man Kohlensäure zuführt, vegetiren lässt. Die Verdampfung wird zum Theil aufgehoben, die Wurzelabsorption verringert und die Pflanze nimmt die Basen, welche dieselbe zur Bildung der Salze organischer Säuren nöthig hat, nicht mehr in genügender Menge auf. Da aber die Assimilation der Kohlensäure fortdauert, so speichert sich in den Blättern eine beträchtliche Menge Stärkemehl auf, welche einer weiteren Verarbeitung harrt. Bei Versuchen dieser Art hat Th. Schlösing bis zu 20 % Stärkemehl in den Tabaksblättern angetroffen. Diese anormale Steigerung des Stärkemehlgehaltes wird jedenfalls durch eine Störung der natürlichen Funktionen der Pflanze bewirkt und ist es sehr wahrscheinlich, dass derartige Erscheinungen häufig bei unter Glasfenstern in Mistbeeten cultivirten Pflanzen auftreten.

Die Bestimmung des Stärkemehls verlangt um so grössere Sorgfalt, je geringer die Menge ist. Sie beruht auf der Ueberführung des Stärkemehls in Zucker, welche man durch Einwirkung einer verdünnten Säure in der Wärme erreicht. Die organische Substanz wird in einem verschlossenen Glasgefässe mit verdünnter Schwefelsäure (1/2 Säure, 1/2 Wasser) im Salzbade während zweier Stunden bei 108° erhitzt. Nach dieser Zeit ist die Ueberführung des Stärkemehls in Zucker vollständig und derselbe kann dann mit Hülfe der Lösung von Neubauer bestimmt werden. Bei allen Analysen dieser Art, wo eine directe Bestimmung eines Körpers nicht möglich ist, sondern zu dessen Ueberführung in eine andere Verbindung man seine Zuflucht nehmen muss, kann der Chemiker den erhaltenen Resultaten nur dann Vertrauen schenken, wenn er sich von der Abwesenheit aller anderen Körper überzeugt hat, welche zu einer gleichen Reaction Veranlassung geben können.

Der Zucker theilt bekanntlich mit einigen anderen Substanzen, besonders mit den von den Schleimstoffen abstammenden löslichen Säuren, die Eigenschaft, die alkalische Kupferlösung zu reduciren. Es ist demnach unbedingt nöthig, dieselben vor Ausführung der Zuckerbestimmung abzuscheiden, und demnach ist es rathsam, die Stärkebestimmung nach der der Schleimstoffe auszuführen. Nach der oben ausführlich besprochenen Methode kocht man die zu analysirende Substanz mit alkalisch gemachtem, dann mit saurem Alkohol, schliesslich mit einer verdünnten Lösung von oxalsaurem Ammoniak zur Abscheidung sämmtlicher Pectinstoffe. Der so ausgelaugte Rückstand dient uns zur Stärkemehlbestimmung durch Ueberführung derselben in Zucker. Es steht nicht zu befürchten, dass die Cellulose eine ähnliche Umsetzung erleide, höchstens kann die Cellulose sehr junger, noch in der Bildung begriffener Pflanzenorgane die Zuckerbestimmung unsicher machen.

257. — **Cellulose.** — Die Bestimmung der Cellulose im Tabak bietet keine besonderen Schwierigkeiten dar. Nachdem man durch verdünnte Säuren, Alkalien, Alkohol und Aether die meisten der die Cellulose begleitenden Substanzen in Lösung gebracht und so „die Rohfaser" dargestellt hat, löst man dieselbe im Reagens von Schweizer auf, indem man dieselbe in einem bedeckten Mörser digeriren lässt und von Zeit zu Zeit durchmischt und zerdrückt. Man wäscht den unlöslichen Rückstand, sobald ein solcher vorhanden, mit dem Reagens aus, fällt die Lösung mit Essigsäure, filtrirt auf ein gewogenes Filter, wäscht aus, trocknet und wägt. (S. auch Analyse der Futterstoffe.)

258. — **In Aether lösliche Substanzen.** — Die in Aether löslichen Substanzen: Harz, Wachs, Oel, Fett, Farb- und Riechstoffe müssen zusammen bestimmt werden, da wir keine Trennungsmethode besitzen. Ungeachtet ihrer Unvollkommenheit genügt die Aetherextraction für die gewöhnliche Futteranalyse, für eine vollständige Untersuchung einer Pflanze ist dieselbe jedoch keinesfalls ausreichend und bildet der Mangel einer Trennungsmethode der in Aether löslichen Stoffe eine bedauerliche Lücke in der agriculturchemischen Analyse.

Im Tabak und wahrscheinlich in anderen vegetabilischen Substanzen sind Harz, Wachs u. s. w. nicht vollständig in Aether löslich, selbst wenn man die Erschöpfung sehr lange fortsetzt, so dass man durch Anwendung des Alkohols aus dem mit Aether extrahirten Tabak immer noch eine beträchtliche Menge dieser Stoffe ausziehen kann, welche oft ¼ ihres Gesammtgewichtes be-

trägt. Ein Theil der Harz- und Wachskörper befindet sich demnach in einer in Aether unlöslichen Verbindung oder wird durch andere unlösliche Körper an der Auflösung verhindert. Wir erwähnen diese Beobachtung nur deshalb, weil einige Chemiker geneigt sind, die durch Aether bewirkte Erschöpfung als eine vollständige anzusehen.

Die Menge der im Tabak vorhandenen ätherischen Verbindungen kann vollständig vernachlässigt werden. Sie ist so gering, dass man 100 Kilogr. Tabaksblätter destilliren muss, um nach wiederholten Rectificationen einige Tropfen einer wenig flüchtigen, sehr beständigen Essenz zu erhalten. Die Zusammensetzung und die Eigenschaften derselben sind noch nicht studirt worden.

259. — **Stickstoffhaltige Verbindungen.** — Man kann nicht darauf rechnen, die verschiedenen Arten der Proteïnstoffe, deren Eigenschaften die Chemiker kaum annähernd kennen, trennen zu wollen. Das beste Verfahren ihrer Bestimmung besteht darin, die Menge des Gesammtstickstoffs der Substanz festzustellen, den von den Nitraten, dem Ammoniak und den organischen Basen abstammenden Stickstoff abzuziehen und den Rest mit $\frac{100}{16} = 6.25$ zu multipliciren. Da alle Proteïnstoffe im Mittel 16 % Stickstoff enthalten, so ergiebt uns diese Rechnung den Procentgehalt der Substanz an diesen Verbindungen.

260. — **Unmittelbare Analyse des Tabaks.** — Wir betrachten hier den Tabak so, wie er in die Fabriken geliefert wird. Zunächst muss man zur Probenahme schreiten, indem man dem Haufen ungefähr 100 Blätter entnimmt, in dem Trockenschranke bei 40° trocknet und gröblich zerkleinert. Von diesem Gemische wägt man 100 Gr. ab, pulvert sie so fein wie möglich, bringt sie in ein gut verschlossenes Glas und benutzt die so zubereitete Masse zu den einzelnen Bestimmungen.

261. — **Feuchtigkeit.** — 5 bis 10 Gr. werden während zwei Stunden im Gay-Lussac'schen Trockenschranke bei 100° getrocknet und der Gewichtsverlust liefert uns den Procentgehalt an „Feuchtigkeit". Diese Bestimmung ergiebt jedoch nur ein annäherndes Resultat, da der Tabak, sowie die meisten der vegetabilischen Substanzen, ausser dem hygroscopischen Wasser, Wasser in Verbindung enthalten und ausserdem reich an gewissen Salzen sind, welche Wasser zurückhalten. So kann man z. B. eine Lösung von Chlorcalcium bei 100° nicht vollständig zur Tockne bringen, ferner ist es unmöglich, bei dieser Temperatur oxalsauren Kalk oder

Nicotinsalze, oder äpfelsaures und citronensaures Kali vollständig entwässern zu wollen. In der That erleidet auch Tabak, welcher bei 100° nichts mehr verlor, bei 110° noch einen Gewichtsverlust von einigen Hunderteln.

Die Unsicherheit in der Wasserbestimmung macht eine schliessliche Controle der Analyse durch Vergleich der Summe aller bestimmten Substanzen mit dem ursprünglich angewendeten Gewicht ganz unmöglich. Glücklicherweise können wir die Richtigkeit unserer Einzelbestimmungen durch die Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes der Substanz controliren, da derselbe gleich der Summe des Kohlenstoffs der einzelnen Substanzen: Fett, Cellulose, Eiweiss u. s. w. sein muss.

262. — **Reihenfolge der einzelnen Bestimmungen.** — 10 Gr. Tabak werden zur Bestimmung des Nicotins mit Aether behandelt und dann vollständig mit Alkohol erschöpft, der unlösliche Rückstand an der Luft getrocknet und in zwei Theile, 5 Gr. Tabak entsprechend, getheilt. Der eine dient zur Bestimmung der Pectinstoffe und des Stärkemehls, der andere zur Bestimmung der Cellulose.

10 Gr. Tabak, mit verdünntem Alkohol extrahirt, ergeben uns einen zur Bestimmung des Zuckers und der Salpetersäure verwendbaren Extract;

10 Gr. dienen zur Bestimmung der Oxalsäure, Aepfelsäure, Citronensäure;

10 Gr. zur Bestimmung der Essigsäure;

10 Gr. zur Ammoniakbestimmung entweder in der Kälte (Schlösing), oder durch Destillation (Boussingault);

1 Gr. Substanz verbrennt man mit Natronkalk oder mit Kupferoxyd, um die Menge des Gesammtstickstoffs festzustellen.

B. Zusammensetzung des Tabaks.

263. — **Mittlere Menge der im Tabak vorhandenen Verbindungen.** — Die Menge des Nicotins schwankt innerhalb folgender Grenzen:

Blätter verschiedener Herkunft: 1.5 bis 9 %;
Cigarren (5 bis 7.5 Cm.): 1.5 bis 8 %;
Havannacigarren: 1.8 bis 2.2 %;
Gewöhnlicher Rauchtabak: 2.2 bis 2.5 %;
Schnupftabak: 2 bis 3 %.

Der Gehalt an wasserfreier Aepfel- und Citronensäure variirt von 10 bis 14 %, der an Oxalsäureanhydrit von 1 bis 2 %, der an Pectinstoffen beträgt ungefähr 5 %, die Menge der harzartigen Körper schwankt zwischen 4 bis 6 %, die der Cellulose von 7 bis 8 %. In den frischen Blättern finden sich nur ganz geringe Mengen Essigsäure, während der Gährung des Schnupftabaks entwickelt sie sich aber bis 3 %.

Die Tabaksblätter enthalten ferner noch 4 % Stickstoff von den Proteïnsubstanzen herrührend. Diese Zahl entspricht der enormen Menge von 25 % Proteïnsubstanzen, so dass der Tabak, wäre er nicotinfrei, ein vorzügliches Futtermittel bilden würde.

Zu verschiedenen Epochen der Vegetation des Tabaks ausgeführte Analysen haben gezeigt, dass, mit Ausnahme des Nicotins, sämmtliche die Pflanze constituirenden Verbindungen, während der Entwickelung des Stengels und der Blätter, gewissermassen in paralleler Weise gebildet werden, d. h. dass die Pflanze unter fortwährender Einwirkung derselben Kräfte ihre organische Masse vermehrt, ohne die Proportion der einzelnen gebildeten Substanzen in irgend merklicher Weise zu verändern. Dies ist jedoch nicht mehr der Fall, sobald bei Beginn der Fructification, die in den Blättern, Stengeln und Wurzeln aufgespeicherten Stoffe nach der Blüthe, beziehentlich der Frucht geführt und verarbeitet werden.

C. Bestimmung und Trennung der Weinsteinsäure.

264. — **Weinsteinsäure: $C_8 H_4 O_{10} \cdot 2 HO$.** — Die Weinsteinsäure ist in Alkohol und Aether löslich, der weinsteinsaure Kalk wenig löslich in Wasser, da 1 Liter höchstens 0.142 Weinsteinsäureanhydrit als Kalksalz auflöst. Das neutrale Bleisalz, $C_8 H_4 O_{10} \cdot 2 Pb. O$, welches man durch Ausfällen einer schwachangesäuerten Weinsteinsäurelösung mit essigsaurem Blei erhält, ist unlöslich in Wasser, dagegen etwas löslich in Essigsäure. Hat man demnach in einer Lösung nur Weinsteinsäure zu bestimmen, so fällt man dieselbe mittelst einer essigsauren Bleilösung (1/5 Concentration), nachdem man die Flüssigkeit mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt hat und wäscht mit möglichst wenig Wasser aus.

265. — **Trennung der Weinsteinsäure und Oxalsäure.** — Um diese beiden Säuren zu trennen, wendet man eine verdünnte Auflösung von essigsaurem Kalke an, unter genauer Vermeidung eines Ueberschusses, da sich sonst mit dem oxalsauren Kalke auch

der nur wenig lösliche weinsteinsaure Kalk niederschlagen würde. Nach der Filtration fällt man die Weinsteinsäure durch essigsaures Blei.

266. — Trennung der Weinsteinsäure und Aepfelsäure. — Hat man es mit einem Gemische von Weinsteinsäure und Aepfelsäure zu thun, so verfährt man so, wie wir bei der Trennung der Citronensäure und Aepfelsäure angeben werden.

267. — Trennung der Weinsteinsäure und Citronensäure. — Das saure citronensaure Kali ist in stark alkoholisirtem Wasser löslich, das saure weinsteinsaure Kali dagegen nicht, man kann sich demnach dieser verschiedenen Löslichkeit zur Trennung beider Säuren bedienen. Zu diesem Behufe theilt man die zu analysirende Flüssigkeit in zwei gleiche Theile, sättigt den einen so genau wie möglich mit Kali, setzt den nicht neutralisirten Theil hinzu, hierauf 2 bis $2^1/_2$ Volumina Alkohol, lässt während einiger Stunden stehen, filtrirt und wäscht mit Alkohol aus. Sollten einige Krystalle so fest an dem Glase haften, dass man sie nicht loslösen könnte, so löst man dieselben in kochendem Wasser auf, schüttet die Lösung auf das Filter, um die Gesammtmenge der erhaltenen Krystalle aufzulösen, verdampft in einer kleinen Platinschale, trocknet und wägt. Die Citronensäure wird im Filtrat als Bleisalz bestimmt.

Wenn ein starker Ueberschuss von Citronensäure gegenüber der Menge Weinsteinsäure vorhanden ist, so erreicht die Bestimmung eine Genauigkeit von $\frac{1}{25}$, im entgegengesetzten Falle $\frac{1}{100}$ und wenn man es mit gleichen Mengen zu thun hat $\frac{1}{50}$.

268. — Trennung der Oxalsäure, Aepfelsäure, Citronensäure und Weinsteinsäure. — Durch das von uns oben beschriebene Extractionsverfahren mittelst Aether erhält man die Säuren in freiem Zustande. Man beginnt demnach damit, mit Ammoniak zu neutralisiren, säuert hierauf wieder ganz schwach mit Essigsäure an, verdünnt genügend und fällt die Oxalsäure durch essigsauren Kalk. Dann filtrirt man, concentrirt die Flüssigkeit durch Abdampfen bei 35° und fällt mit essigsaurem Blei. Auf diese Weise erhält man ein Gemisch von citronensaurem, weinsteinsaurem und äpfelsaurem Blei. Das weinsteinsaure und citronensaure Salz verhalten sich zum äpfelsauren Blei so, als wenn man es mit Citronensäure allein zu thun hätte, man trennt sie demnach, wie wir § 243 besprochen haben. Auf diese Weise erhalten wir

das citronensaure und weinsteinsaure Blei zusammen auf dem Filter und im Filtrat das äpfelsaure Salz, mit ganz geringen Mengen von citronensaurem und weinsteinsaurem Blei gemischt. Setzt man zu dieser Flüssigkeit ein gleiches Volum Alkohol, so bildet sich ein ganz unbedeutender, aus den Bleisalzen der drei Säuren bestehender Niederschlag. Wir nehmen an, dass derselbe gleiche Theile äpfelsaures, citronensaures und weinsteinsaures Blei enthalte, filtriren ab und concentriren das Filtrat auf 10 bis 15 Cc. zur vollständigen Austreibung des Alkohols. Hierauf fällen wir den Rückstand mit essigsaurem Blei, lassen 24 Stunden absetzen und behandeln weiter nach den bei der Bestimmung der Aepfelsäure gegebenen Vorschriften.

Es bleibt nun noch übrig, das citronensaure und weinsteinsaure Blei zu trennen. Zu diesem Behufe zersetzen wir beide Salze durch Schwefelwasserstoff, filtriren das erhaltene Schwefelblei ab, fällen in der die beiden organischen Säuren enthaltenden Lösung die Weinsteinsäure als weinsteinsaures Kali und in dem alkoholischen Filtrate die Citronensäure mittelst essigsauren Kalkes. Das so erhaltene Salz ist neutraler citronensaurer Kalk.

D. Bestimmung des Tannins.

Methode von A. Müntz und Ramspacher.[1])

269. — **Princip der Methode.** — Schon vor langer Zeit hat man vorgeschlagen, das Tannin in einer wässrigen Lösung in der Weise zu bestimmen, dass man ein Stück Haut in dieselbe taucht und vor und nach der Operation wägt. So einfach und gut die Methode beim ersten Anblick erscheint, so schwierig ist ihre Ausführung und so unsicher sind die mit derselben erzielten Resultate. Die Haut ist nämlich eine so hygroscopische Substanz, dass es unmöglich ist, dieselbe auf ein constantes Gewicht zu bringen.

Das auf der Anwendung einer Gelatinelösung beruhende Verfahren giebt ebenfalls keine befriedigenden Resultate. Müntz und Ramspacher haben beobachtet, dass die Lösung irgend eines Gerbstoffes, wenn dieselbe unter Hülfe von Druck oder Aspiration durch

[1]) Ann. de Chim. et de Phys. 5. Série. t. V. 1875. — Die Bestimmung des Tannins nach den jetzt üblichen Methoden ist eine höchst unsichere, ich werde demnach mit Ausschluss aller anderen die Methode von Müntz und Ramspacher ausführlich beschreiben.

ein Stück Haut filtrirt wird, denselben abgiebt, während die Gesammtmenge der anderen gelösten Substanzen durch das thierische Gewebe hindurchgeht.

Diese Reaction ist von Müntz und Ramspacher auch zur quantitativen Bestimmung des Tannins angewendet worden. Wenn man nämlich die ursprüngliche Lösung, als auch die durch die Haut filtrirte zur Trockne abdampft, so erhält man zwei Verdampfungsrückstände, von welchen der eine sämmtliche in Lösung befindliche Substanzen, während der andere sämmtliche lösliche Substanzen minus Tannin repräsentirt. Durch Differenzrechnung erhält man demnach die in der Flüssigkeit enthaltene Tanninmenge.

Man kann statt der Abdampfung das specifische Gewicht der Flüssigkeit vor und nach dem Filtriren bestimmen, muss aber in diesem Falle natürlich durch vorläufige Versuche feststellen, welchen Einfluss verschiedene Gewichtsmengen Tannin auf die Vermehrung des specifischen Gewichts des Wassers ausüben.

270. — **Beschreibung des Apparates.** — Der Apparat von Müntz und Ramspacher besteht aus einem Untersatze, einer Krone und einem Hut, welche mittelst dreier Klammern, die gleichzeitig zum Spannen der Haut p dienen, zusammengehalten werden. Der Hut hat die Form eines Steigbügels und trägt eine Schraube V, welche in eine bronzene Scheibe endet. Derselbe drückt auf eine Kautschukplatte C, welche ihrerseits einen starken Druck auf die Flüssigkeitsschicht A ausübt und dieselbe nöthigt, die Haut p zu durchdringen. Die Krone trägt eine kleine Oeffnung zur Einführung der Flüssigkeit und welche man mittelst einer Schraube verschliesst. Der Kautschuk C wird zwischen der Krone und dem Hut ausgespannt, wie dies aus der Zeichnung deutlich wird.

Die Haut, welche man zu diesen Versuchen anwendet, muss enthaart sein und einige Tage im fliessenden Wasser gehangen haben.. Die Natur derselben ist ganz gleichgültig, jedenfalls muss sie aber dick genug sein, um alles Tannin zurückzuhalten und nicht zu dicht, damit die Filtration genügend schnell von Statten gehe.

Die sogenannten lockeren Häute eignen sich am Besten zu den Versuchen, da sie ein schnelles Durchgehen der Flüssigkeit gestatten. Von der Haut des Ochsens wählt man die Weiche, von der der Kuh die Weiche oder den Kopf, von der des Kalbes nur den Kopf; nimmt man diese Stücke, so beschädigt man die Haut nicht wesentlich. Es scheint zweckmässiger zu sein, eine in der Hitze enthaarte Haut zu wählen, jedenfalls muss man die mittelst Kalk enthaarten längere Zeit im Wasser kneten, um den Kalk zu entfernen. Nach-

dem man dann das betreffende Stück abgeschnitten, drückt man es stark mit der Hand zusammen, um das aufgesaugte Wasser zu entfernen, placirt es in den Apparat und fixirt es mittelst der Klammern.

271. — **Gang der Analyse.** — Um die zu prüfende Tanninlösung darzustellen, verfahren Müntz und Ramspacher folgender-

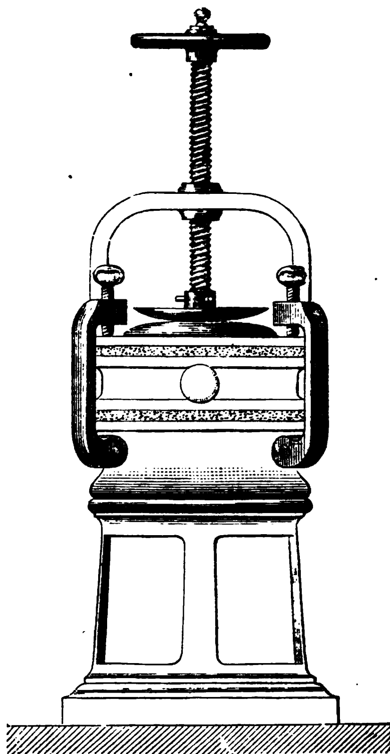


Fig. 34.
Apparat zur Bestimmung des Tannins.

massen: Nachdem man eine mittlere Probe des zu analysirenden Gerbmaterials dargestellt hat, mahlt man dieselbe in der Düngermühle. Die abzuwägende Menge schwankt mit dem Reichthum an Gerbstoff; für die gewöhnlichen Eichenrinden wählt man 20 Gr., für die reicheren, z. B. die afrikanischen, 10 Gr., für den Kina,

den Dividivi 5 Gr. und sobald das Gerbmaterial über 60 % Tannin enthält, wie z. B. der eingedampfte Extract des Kastanienbaums, so genügen 3 Gr. Man bringt die abgewogene Substanz in einen ausgezogenen, unten leicht mit Watte verstopften Cylinder und stellt denselben über eine auf 100 Cc. graduirte Eprouvette. Auf die etwas geklopfte Substanz giesst man von Zeit zu Zeit kleine

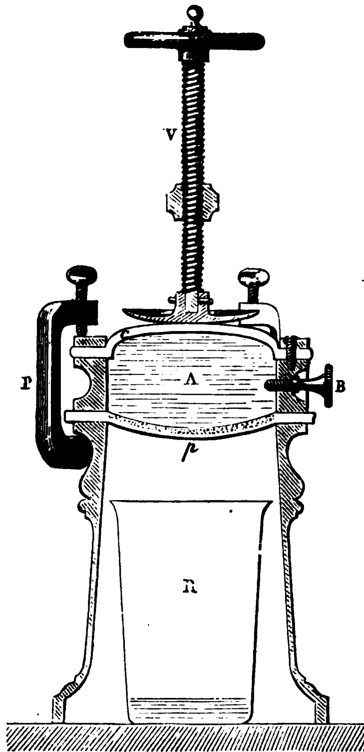


Fig. 35.
Verticaler Schnitt des Apparates zur Tanninbestimmung.

Mengen kochendes Wasser, indem man Sorge trägt, dass die Filtration wenigstens eine Stunde andauert. In diesem Falle kann man sicher sein, dass das Gerbmaterial nach dem Durchlaufen von 100 Cc. vollständig erschöpft ist. Die Tanninlösung wird umgeschüttelt, um sie zu mischen, erkalten gelassen, mittelst des

Tannometers gemessen und schliesslich durch die Oeffnung B in den Apparat gefüllt, wo sie den Raum A zwischen dem Kautschuk und der Haut vollständig oder doch wenigstens zum grössten Theile ausfüllt. Jetzt wird B verschlossen und die Schraube V nach und nach herabgedreht, wodurch die Flüssigkeit zum Filtriren durch die Haut gezwungen wird. Je nach der Stärke des Druckes fliesst dieselbe mehr oder weniger schnell in Tropfen in das Glas R.[1]) Von Zeit zu Zeit zieht man die Schraube etwas an, um einen genügenden Druck zu erreichen. Sobald man, was gewöhnlich nach 20 bis 30 Minuten eintritt, eine genügende Menge Flüssigkeit erhalten hat, um eine kleine Eprouvette füllen zu können, ist die Operation beendet und man kann die durchgegangene Lösung mittelst des Tannometers messen. Die Differenz zwischen beiden Beobachtungen ergiebt uns direct die Menge Tannin in 100 Cc.-lösung. Wir hätten z. B. folgende Zahlen erhalten:

für die ursprüngliche Flüssigkeit	3.2
für die durchgelaufene Flüssigkeit	1.5
Differenz	1.7

d. h. 100 Cc. unserer Lösung enthalten 1.7 Gr. Tannin. Man kann diese Menge leicht auf % des Gerbmaterials berechnen, wenn man mit $\frac{100}{20} = 5$ oder $\frac{100}{10} = 10$ oder $\frac{100}{5} = 20$ multiplicirt, je nachdem man 20, 10 oder 5 Gr. Substanz der Analyse unterworfen hat.

Ist das zu untersuchende Gerbmaterial flüssig, z. B. der Extract der Kastanien, so mischt man 5 Gr. desselben mit Wasser und bringt auf 100 Cc. Was Beizen oder Rindenextracte anbelangt, so kann man dieselben direct anwenden: die Differenz zwischen beiden Tannometerversuchen giebt uns direct die Tanninmenge an.

Will man sich der Abdampfung bedienen, welches Verfahren zwar exacter ist, aber nur in Laboratorien ausgeführt werden kann, so misst man 10 Cc. tanninhaltiger und 10 Cc. filtrirter Lösung ab. dampft in Schalen mit flachem Boden ab und trocknet bei 110°. Die Differenz zwischen beiden Wägungen giebt uns direct die in 10 Cc. der angewendeten Lösung enthaltene Tanninmenge an.

272. — **Graduirung des Tannometers.** — Um den Densimeter,

---

[1]) Bei Ausführung ganz exacter Experimente ist es rathsam, die ersten 10 oder 15 Cc. Filtrat, welche das Wasser der Haut repräsentiren, wegzugiessen. Dieser ganz unbedeutenden Fehlerquelle Rechnung zu tragen, ist in der Praxis nicht nöthig.

welchen Müntz und Ramspacher Tannometer genannt haben, zu graduiren, haben dieselben sich nicht begnügt, verschiedene Gewichte Tannin aufzulösen und das specifische Gewicht zu bestimmen, sie haben auch eine Reihe Bestimmungen nach der oben beschriebenen Methode durch Verdampfen ausgeführt und die specifischen Gewichte mit den gewogenen Tanninmengen verglichen.

1. Man hat zunächst genügend reines Galläpfeltannin bei einer Temperatur von 15° aufgelöst und die Lösung mittelst eines sehr empfindlichen auf $\frac{1}{10000}$ genauen Densimeters gemessen:

Reines Wasser				1000.0
Wasser	0.5 %	Tannin	enthaltend	1002.0
„	1.0 %	„	„	1004.0
„	1.5 %	„	„	1006.0
„	2.0 %	„	„	1008.0
„	5.0 %	„	„	1018.5

Es folgt aus diesen Zahlen, dass die Steigerung des specifischen Gewichtes mit der Vermehrung der Tanninmenge proportional ist, sobald dieselbe gewisse Grenzen nicht überschreitet. Ist dieselbe höher als 5 %, so kann man auf eine grosse Genauigkeit der durch das specifische Gewicht gelieferten Angaben nicht rechnen, wir wenden demnach auch nie Flüssigkeiten an, welche mehr als 2 bis 3 % Tannin enthalten.

2. Junge Eichenrinde der Bourgogne; 20 Gr. durch 100 Cc. Wasser erschöpft:

Ursprüngliche Flüssigkeit	1011.0
Filtrirte Flüssigkeit	1004.5
	6.5

Durch Verdampfen hat man von 100 Cc. 1.66 Gr. Tannin (8.30 % der Rinde) erhalten. Demnach hat in diesem Falle 1 % Tannin das specifische Gewicht um 3.98 erhöht.

3. Afrikanische Eichenrinde; 10 Gr. durch 100 Cc. Wasser erschöpft:

Ursprüngliche Flüssigkeit	1007.25
Filtrirte Flüssigkeit	1002.50
	4.75

Durch Verdampfen haben die 100 Cc. 1.24 Gr. Tannin (12.4 % der Rinde) geliefert; 1 % Tannin hat demnach das specifische Gewicht um 3.83 gesteigert.

4. Dividivi; 3 Gr. mit 100 Cc. erschöpft:

Ursprüngliche Flüssigkeit . . .	1007.40
Filtrirte Flüssigkeit	1002.80
	4.60

Abgedampft liefern 100 Cc. 1.19 Gr. Tannin (37 % der Substanz), 1 % Tannin steigert das specifische Gewicht demnach um 3.86.

5. Cachou (Terra japònica); 10 Gr. mit 100 Cc. Wasser erschöpft:

Ursprüngliche Flüssigkeit	1031.5
Filtrirte Flüssigkeit	1015.0
	16.5

Abgedampft ergeben 100 Cc. 4.35 Gr. Tannin (43.50 % der Substanz), 1 % Tannin hat demnach eine Vermehrung des specifischen Gewichtes von 3.80 bewirkt.

6. Flüssiger Kastanienextract; 10 Gr. in 100 Cc. Wasser aufgelöst:

Ursprüngliche Flüssigkeit . . .	1014.75
Filtrirte Flüssigkeit	1002.50
	12.25

Durch Verdampfung hat man von 100 Cc. 3 Gr. Tannin erhalten, d. h. 30 % im Extract.

Die Zahlen, welche vorstehende Experimente ergeben haben, sind genügend übereinstimmend, um sich derselben zur Construction eines Densimeters (Tannometers) bedienen zu können. Sie ergeben, dass 1 % Tannin das specifische Gewicht des Wassers oder einer wässrigen Auflösung von Gerbstoffen um 3.9 Tausendstel erhöht. Das Tannometer zeigt demnach 0 in reinem Wasser von 15°, 1 in einer Flüssigkeit von 1003.9 specifischem Gewichte, 2 wenn dieselbe 1.0078, 3 wenn dieselbe 1011.7 beträgt. Die Zwischenräume zwischen 1, 2 und 3 sind in 10 Theile getheilt, ein Theilstrich des Tannometers von Müntz und Ramspacher entspricht demnach $\frac{1}{1000}$ Tannin.

Es ist unnöthig, bei der Ausführung der Analyse der Temperatur Rechnung zu tragen. Da nämlich die Ablesung des specifischen Gewichtes der Flüssigkeit vor und nach dem Durchgange durch die Haut bei derselben Temperatur stattfindet, so müssen die Resultate für ein und dieselbe Substanz identisch sein, selbst wenn man eine Reihe von Beobachtungen bei verschiedenen Temperaturen vornimmt.

Beispiel: Eine Auflösung von Eichenrinde zeigte bei 11°

vor der Filtration ein specifisches Gewicht von . .	2.60
nach der Filtration „ „ „ „ . .	0.65
Tannin	1.95

Wurde dieselbe Auflösung bei 32° untersucht, so besass sie

vor der Filtration ein specifisches Gewicht von . .	3.45
nach der Filtration „ „ „ „ . .	1.50
Tannin	1.95

Die Resultate beider, bei sehr verschiedenen Temperaturen ausgeführten Versuche sind demnach dieselben.

273. — **Prüfung der Methode von Müntz und Ramspacher.** — Um die Genauigkeit dieser Tanninbestimmungsmethode zu prüfen, musste ferner untersucht werden, ob die Haut alles Tannin zurückhält, ohne gleichzeitig Zucker, Gummi, organische Säuren und deren Salze, Extractivstoffe u. s. w. zu absorbiren. Zu diesem Behufe hat man folgende Versuche angestellt:

1. Eine Lösung von 3 % Tannin ist in dem beschriebenen Apparate durch Haut filtrirt worden; 200 Cc. des Filtrates liessen, nach dem Verdampfen einen 0.08 wiegenden, aus einer schwarzen, harzähnlichen Masse bestehenden Rückstand, von einer Verunreinigung des Tannins herrührend.

Ist die Haut genügend dick, so geht keine Spur Tannin hindurch, die Verbindung kommt sofort zu Stande und man sieht nach Beendigung des Versuches, dass der obere Theil der Haut vollständig in Leder umgewandelt worden ist, während der andere noch keine Umänderung erlitten hat. Die Grenze der Einwirkung des Tannins ist auf einem Schnitte der Haut ganz deutlich sichtbar.

2. Eine 5 procentige Zuckerlösung zeigte vor und nach der Filtration eine Polarisation von 32.5. Der Zucker ist demnach von der Haut nicht absorbirt worden. Bei diesem Experimente hat man die Vorsicht angewendet, die ersten Cc. des Filtrates wegzugiessen, um eine Verdünnung der Zuckerlösung durch das Wasser der Haut zu vermeiden.

3. Eine verdünnte Lösung arabischen Gummi's (20 Cc. = 0.570 Gr. Trockensubstanz) ergab nach der Filtration 0.489 Gr. Es scheint, als wenn in diesem Falle eine geringe Menge Gummi von der Haut zurückgehalten worden wäre. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Gummilösung vor dem Versuche etwas trübe, nach der Filtration aber vollkommen klar war, dass demnach der geringe Gewichtsverlust sehr wahrscheinlich von den fremden Substanzen herrührt, welche die Gummilösung in Suspension enthielt und welche

von einem so vorzüglichen Filter, wie es eine dicke thierische Haut darstellt, zurückgehalten worden sind.

4. Sehr verdünnte Essigsäure (5 Cc. = 23.5 Cc. Kalkwasser) sättigte nach dem Durchgange durch die Haut nur noch 22.9 Cc. Kalkmilch. Der geringe Verlust an Säure rührt von den kleinen Mengen Kalk her, welche die Haut enthielt und es war in der That möglich, in dem Filtrate Spuren von Kalk nachzuweisen.

5. Eine Lösung von Gallussäure (0.122 Gr. Säure in 20 Cc.) enthielt nach der Filtration, die auffällig schnell von Statten ging, nur noch 0.098 Gr. und die Haut war stark aufgequollen. Die zurückgehaltene Menge Gallussäure ist im Vergleich zum Gewichte der Haut sehr gering. Einige Gerber behaupten, dass die Gallussäure gerbende Eigenschaften besitze, d. h. dass sie sich so wie das Tannin mit der Haut verbinde, sie sagen demnach: „Gallussäure giebt Gewicht"; nach Müntz und Ramspacher beruht diese Meinung jedoch auf einem Irrthum. Die Gallussäure gerbt nicht eigentlich, sondern bewirkt nur ein Aufquellen der Haut, was die Aufnahme des Gerbstoffes wesentlich befördert. Sie würde demnach, wenn ihr Preis etwas niedriger wäre, in der Gerberei wesentliche Dienste leisten.

6. Eine Lösung von 0.075 Gr. weinsteinsaurem Kali in 200 Cc. Wasser ergab nach dem Filtriren durch die Haut und nach dem Abdampfen einer gleichen Menge Flüssigkeit 0.073 Gr. Rückstand.

7. Die Verfasser bereiteten ferner einen Extract durch Verdampfen von gegohrenem Pflaumensaft. Derselbe enthielt vor der Filtration in 20 Cc. = 0.450 Gr. Trockensubstanz (110°), nach der Filtration nur noch 0.431 Gr. Der diesem Experimente unterworfene Saft enthielt, ausser den sogenannten Extractivstoffen, noch Kalk- und Kalisalze organischer Säuren, freie Säuren und nicht zersetzte Glucose.

Vorstehende Versuche beweisen, dass die Haut, selbst wenn sie in Ueberschuss angewendet wird, unter Einhaltung der von Müntz und Ramspacher angegebenen Bedingungen, ausser dem Tannin, keine nennenswerthen Mengen anderer Stoffe zurückhält: Die an und für sich schon ganz geringe Absorption, welche die Haut für die fremden Stoffe zeigt, wird übrigens durch die stattfindende Bindung des Tannins, welches die Haut in Leder verwandelt und einen Theil der absorbirten fremden Stoffe wieder frei macht, noch wesentlich verringert. Diese Thatsache ist von den Verfassern hauptsächlich bei der Anwendung von schwefelsaurem Chinin beobachtet worden. Eine der Filtration unterworfene Auf-

lösung dieses Salzes hatte nämlich auf 35 Gr. Haut 0.22 Gr. Chinin verloren. Nachdem man aber durch dieselbe Haut eine Tanninlösung filtrirt hatte, waren 0.15 Gr. Chinin wieder frei geworden, während Wasser allein diese Auflösung nicht bewirken konnte.

Die Farbstoffe können sich auf der Haut in beträchtlicher Menge niederschlagen, da wir aber bei Ausführung der Tanninbestimmungen nicht mit denselben zu thun haben, so können wir dieselben vernachlässigen. Wir führen hier nur das Experiment an, dass Rothwein entfärbt durch die Haut gegangen ist und seinen Farbstoff und seinen zusammenziehenden Geschmack vollständig verloren hat.

Die Oele gehen sehr schnell und so vollständig geklärt durch thierische Haut, dass diese vielleicht einmal in der Industrie zur Klärung der Oele verwendet werden wird.

274. — **Schlussfolgerungen.** — Aus vorstehenden Auseinandersetzungen kann man folgende Schlüsse ziehen:

1. Eine Tanninlösung giebt bei der Filtration durch eine im Ueberschuss befindliche Haut die gesammte Tanninmenge an dieselbe ab.

2. Die in den Lösungen der Gerbmaterialien vorhandenen fremden Substanzen gehen durch die Haut hindurch, ohne in irgend erheblicher Menge absorbirt zu werden.

3. In reinem Wasser oder in Wasser, welches die gewöhnlichen Pflanzenstoffe enthält, steigert aufgelöstes Tannin das specifische Gewicht der Flüssigkeit in einem directen Verhältnisse zu der aufgelösten Menge, sobald dieselbe gewisse Grenzen nicht übersteigt.

4. Die Veränderungen der Temperatur innerhalb der normalen Grenzen ist ohne Einfluss auf die Steigerung des specifischen Gewichtes, welches Tannin in einer Flüssigkeit bewirkt, d. h. ein und dieselbe Menge Tannin bewirkt eine gleiche Steigerung des specifischen Gewichtes bei 10° wie bei 30°.

5. Das aus verschiedenen Rohmaterialien gewonnene Tannin zeigt keine merkliche Verschiedenheit in Bezug auf das dem Wasser mitgetheilte specifische Gewicht.

Zum Schluss führen wir nur noch an, dass, wenn man in Laboratorien der Ablesung der specifischen Gewichte natürlich die Abdampfung vorziehen wird, die Praktiker sich mit genügender Genauigkeit des Tannometers bedienen können, um über den Gerbstoffgehalt ihrer Rohmaterialien Aufschluss zu erhalten.

E. Analyse der Pflanzenaschen.

(Methode von Schlösing.)

275. — **Die zu bestimmenden Substanzen.** — Wir haben in den vorstehenden Kapiteln die Trennung und die Bestimmung der wichtigsten in den Vegetabilien vorkommenden Stoffe besprochen, es bleibt uns, um das Kapitel der Pflanzenanalyse zu vervollständigen, nur noch übrig, die Methoden zu beschreiben, welche wir zur Analyse der Pflanzenasche empfehlen können.

Die Pflanzenaschen enthalten folgende Körper:

Kohlensäure, Chlor, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kieselsäure, Kali, Natron, Kalk, Magnesia, Eisenoxyd, Manganoxyd und als zufälligen Bestandtheil Sand.

Fast die ganze Menge der Kieselsäure befindet sich in freiem Zustande, eine kleine Menge jedoch als Silicat, welches sich wahrscheinlich während der Einäscherung durch Einwirkung der Kieselsäure auf die Salze der Alkalien oder alkalischen Erden bildet.

276. — **Bestimmung der Kohlensäure.** — Die abgewogene Asche lässt man direct in einen Ballon fallen, in welchem man die Kohlensäurebestimmung ausführt. (Fig. 10, § 50.)

277. — **Bestimmung des Chlors.** — Sobald der Ballon erkaltet ist, führt man den Inhalt in den Apparat (Fig. 36) über und setzt ein gleiches Volum concentrirte Schwefelsäure zu. Durch anhaltendes Kochen treibt man sämmtliche Salzsäure aus und fängt dieselbe in einer Lösung von salpetersaurem Silber auf. Gegen Ende der Operation, sobald sich in der Flüssigkeit keine Salzsäuredämpfe mehr entwickeln und sich die Kieselsäure im gelatinösen Zustande auszuscheiden beginnt, geht das Kochen sehr unregelmässig von Statten und man muss durch öfteres Bewegen des Ballons ein zu heftiges Stossen verhindern. Uebrigens zeigt dieses die Beendigung der Operation an und nach wenigen Minuten kann man die Destillation unterbrechen.

278. — **Bestimmung der Kieselsäure und des Sandes.** — Nachdem man so die Kohlensäure und das Chlor bestimmt hat, giesst man die Lösung in eine kleine Platinschale, spült den Ballon gut aus und verdampft zur Trockne. Der Rückstand wird bis zum vollständigen Verschwinden des Säuregeruches, und um die Kieselsäure im unlöslichen Zustande abzuscheiden, bis auf 250° erhitzt.

Hierauf digerirt man mit salpetersaurem Ammoniak, ohne jedoch so stark zu erhitzen, dass sämmtliches Ammoniumnitrat ausgetrieben würde und nimmt den unlöslichen Rückstand mit der möglichst kleinen Menge Salpetersäure auf, gerade genug, um alles Eisenoxyd aufzulösen. Mit Ausnahme des Sandes und der Kieselsäure befindet sich dann Alles in Lösung. Man trennt durch Filtration, wäscht aus, glüht und wägt Kieselsäure und Sand. Kocht man dieses Gemisch mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem

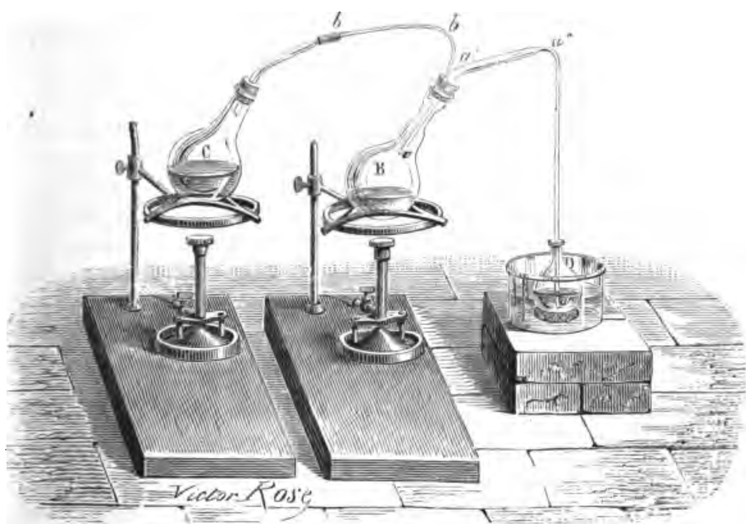


Fig. 36.
Apparat zur Bestimmung des Chlors.

Natron oder behandelt man mittelst Fluorwasserstoffsäure, so löst sich die Kieselsäure, welche dem Pflanzenorganismus wirklich angehörte, auf, während Sand und Erdpartikelchen zurückbleiben. Man glüht, wägt und erhält durch die Differenz mit der obigen Bestimmung die Menge der Kieselsäure. Man kann dieselbe übrigens direct bestimmen, indem man das alkalische Filtrat, in welchem sich häufig beim Erkalten schon Kieselsäure abscheidet, eindampft, mit Salpetersäure aufnimmt und die Kieselsäure auswäscht, trocknet, glüht und wägt.

279. — **Bestimmung des Eisens und der Phosphorsäure.** — In den Pflanzenaschen findet man die Phosphorsäure immer im

Ueberschuss dem Eisen gegenüber, man kann demnach letzteres als phosphorsaures Eisenoxyd abscheiden. Die saure Lösung wird zu diesem Zwecke fast vollständig mit Ammoniak gesättigt, erhitzt und mit essigsaurem Ammoniak versetzt, das phosphorsaure Eisenoxyd scheidet sich ab und kann leicht und schnell filtrirt werden. Das $Fe_2O_3 . PO_5$ wird ausgewaschen, geglüht und gewogen und die Menge des Eisenoxydes und der Phosphorsäure berechnet.

Den Ueberschuss der Phosphorsäure fällt man mittelst einer titrirten Lösung von essigsaurem oder salpetersaurem Eisen (§ 69), worauf sich eine weisse Wolke bildet; dann setzt man noch so viel zu, dass die Farbe des Niederschlages einen Ueberschuss an Eisenoxyd anzeigt und man sicher ist, alle Phosphorsäure ausgefällt zu haben. Man filtrirt, wäscht mit kochendem Wasser aus, trocknet, glüht, wägt, zieht von dem Gesammtgewichte das des zugesetzten Eisens ab und erfährt so die Menge der Phosphorsäure.

Um diese beiden Bestimmungen zu controliren, besitzt man ein vorzügliches Mittel, nachdem man nämlich beide Niederschläge vereinigt hat, löst man sie in Salzsäure auf, fällt das Eisen durch Schwefelammonium und in dem phosphorsaures Ammoniak haltigen Filtrate die Phosphorsäure mittelst eines Uran- oder Silbersalzes oder durch molybdänsaures Ammoniak.

280. — **Bestimmung der Schwefelsäure und des Kalkes.** — Die die übrigen Körper enthaltende Flüssigkeit wird concentrirt und mit einem starken Ueberschuss von Alkohol versetzt. Da in den Pflanzenaschen stets viel mehr Kalk als Schwefelsäure vorhanden ist, so ist man sicher, die gesammte Schwefelsäure auszufällen. Man filtrirt den Gyps ab, wäscht mit Alkohol aus, trocknet, glüht, wägt und erhält so die Menge der Schwefelsäure und eines Theils des Kalkes.

Das Filtrat erhitzt man gelinde zur vollständigen Austreibung des Alkohols und fällt den Rest des Kalkes durch oxalsaures Ammoniak. Der ausgewaschene und getrocknete Rückstand wird nach dem Trocknen im Gebläse geglüht und als Aetzkalk gewogen.

281. — **Bestimmung der Magnesia und des Mangans.** — Das Filtrat vom Kalke wird, nach Zusatz von Salzsäure und Salpetersäure, in einer Porcellanschale zur Trockne verdampft. Hierauf wird der Rückstand in eine Platinschale übergeführt, die Ammoniaksalze vertrieben und die salpetersauren Salze mittelst Oxalsäure und durch schwaches Glühen in Alkalicarbonate, Magnesia und in Mangansuperoxyd übergeführt. Nachdem man mit heissem Wasser aus-

gewaschen hat, glüht und wägt man den aus Magnesia und Mangansuperoxyd bestehenden unlöslichen Rückstand. Die Trennung beider Körper erreicht man mit Hülfe von Salpetersäure, welche die Magnesia auflöst, das Mangan aber ungelöst lässt. Durch Abdampfen mit Schwefelsäure führt man die salpetersaure Magnesia in Sulphat über und wägt.

Sollte das Mangan in wägbarer Menge vorhanden sein, so löst man dasselbe in Schwefelsäure unter Zusatz von ein wenig Oxalsäure auf und wägt es als schwefelsaures Salz.

282. — **Methode von A. Leclerc.** — Die vorstehende gewichtsanalytische Methode der Manganbestimmung in Pflanzenaschen ist wenig exact, abgesehen von dem Falle, wo man sehr grosse Mengen Substanz in Arbeit nimmt. Die in meinem Laboratorium von A. Leclerc erfundene, auf die Anwendung titrirter Flüssigkeiten beruhende Methode ist nicht nur schnell auszuführen, sondern ermöglicht auch eine höchst genaue Bestimmung, wie wir durch Zahlen belegen werden. Sie besteht im Princip auf der Ueberführung des Mangans in Permanganat und auf dessen Bestimmung mittelst einer geeigneten Titrirflüssigkeit. Man erreicht diese Oxydation leicht durch Anwendung einer gewissen Menge Bleioxyd[1]), da die einzigen Körper, welche auf das Permanganat einwirken könnten: Aluminium und Eisen, bereits vollständig oxydirt sind. Die einzige Bedingung, welche eingehalten werden muss, um die Anwendung der Leclerc'schen Methode zu gestatten, ist die Abwesenheit des Chlors. Beschreiben wir jetzt die operativen Details.

Will man die Manganbestimmung in einem Ackerboden vornehmen, so muss man vor Allem die organische Substanz durch Glühen zerstören, bevor man mit concentrirter Schwefelsäure kocht. Beim Behandeln mit Salpetersäure ist zu berücksichtigen, dass man während der Zersetzung das Eindampfen zur Trockne vermeiden muss, weil das Mangannitrat sich schon bei 142° zersetzt und das sich bildende MnO_2 nur sehr schwer wieder in Salpetersäure löst. Der Theil der Lösung, mit welchem man die Chlorbestimmung vorgenommen hat, wird in einer Porcellanschale aufgekocht, vom Feuer entfernt und, sobald die Masse aus dem Kochen gekommen ist, unter fortwährendem Umrühren etwas Bleisuperoxyd zugesetzt. Man bemerkt sofort die Entstehung einer

[1]) Diese Reaction ist von Hoppe Seyler bereits zum qualitativen Nachweis des Mangans vorgeschlagen worden. (Fresenius, Handbuch der analytischen Chemie.)

schönen violetten Färbung von übermangansaurem Kali, welche durch die Färbung des braunen Bleioxydes etwas verdeckt wird und deren Intensität natürlich mit der mehr oder weniger grossen Menge Mangan wechselt. Sollte die Oxydation in der schwachsauren Flüssigkeit nicht eintreten, so ist es rathsam, einige Tropfen Salpetersäure zuzusetzen, um die Reaction zu befördern.

Man lässt einige Minuten absetzen, filtrirt durch chlorfreien Asbest und schreitet zur Titrirung. Da unsere Flüssigkeit ausser übermangansaurem Kali, salpetersaures Bleioxyd. Eisen-, Thonerde-, Magnesia-, Kalk-, Kali- und Natronsalze enthält, so kann man das schwefelsaure Eisenammoniak nicht anwenden, weil sich sonst ein Niederschlag von Bleisulphat bilden und dieser das Eintreten der Endreaction verdecken würde. Die Anwendung der Oxalsäure würde ein starkes Erhitzen und das Vorhandensein eines grossen Ueberschusses von Salpetersäure erfordern, weil sich sonst kohlensaures Bleioxyd bilden könnte. A. Leclerc wendet demnach salpetersaures Quecksilberoxydul an, welches das Verschwinden der violetten Farbe sehr leicht festzustellen gestattet. Durch Einfluss des energisch oxydirenden übermangansauren Kali's wird das Quecksilberoxydulsalz in Oxydsalz verwandelt und das Ende der Reaction wird deutlich dadurch angezeigt, dass die schwachviolette Färbung in Grüngelb übergeht, wenn viel Mangan vorhanden, oder dass die Flüssigkeit vollständig entfärbt wird, sobald die Menge des Mangans nur sehr gering ist. In dieser Lösung bildet sich, sobald sie genügend sauer ist, kein Niederschlag; wäre dieselbe neutral oder nur schwach salpetersauer, so würde sich Manganoxydoxydul ausscheiden und die Farbenveränderung verdecken.

Der Titer der Quecksilberlösung wird mittelst einer Lösung von übermangansaurem Kali gestellt.

Die Leclerc'sche Methode, welche sich gleich gut für die Analyse der Aschen, wie der Ackerböden eignet, ist zahlreichen Controlanalysen unterworfen worden:

I. Versuch. — 50 Gr. Erde sind in vorgeschriebener Weise behandelt und die Lösung auf 1000 Cc. verdünnt worden. Drei Versuche, jeder mit 100 Cc. ausgeführt, ergeben im Mittel:

3.39 Cc. Quecksilberlösung (1 Cc. = 1.121 Milligr. Mangan) demnach

$$1.121 \times 3.39 = 3.8102 \text{ Milligr. Mangan.}$$

Zu 50 Gr. derselben Erde hat man 10 Cc. Chamäleonlösung gesetzt, welche im Cc. = 2.366 Milligr. Mangan enthielt und im Uebrigen wie oben verfahren. 100 Cc. brauchten im Mittel von

fünf Titrationen: 5.51 Cc. Quecksilberlösung, entsprechend 1.121 × 5.51 = 6.1767 Milligr. Mangan.

6.1767 Milligr. Mangan
3.8102 „ „
2.3665

Die gefundene Steigerung des Mangangehaltes beträgt demnach 2.3665 Milligr. pro 100 Cc. Lösung.

Durch die Analyse ist mehr gefunden worden: 2.3665 Milligr.
Hinzugefügt wurde ursprünglich: . . . . 2.3660 „
Differenz + 0.0005

II. Versuch. — 5 Gr. Asche wurden in ganz gleicher Weise wie die Erde behandelt. Man verdünnte auf 500 Cc.; 50 erforderten im Mittel 14 Cc. Quecksilberlösung,

1.121 × 14 = 15.694 Milligr. Mangan.

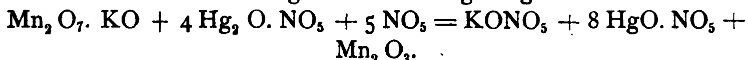
Zu 5 Gr. derselben Asche fügte man 5 Cc. Chamäleonlösung (= 11.830 Milligr. Mn.), brachte die Lösung auf 500 und titrirte 50 Cc. = 15.055 Quecksilberlösung,

1.121 × 15.055 = 16.8766 Milligr. Mn.

Aus diesen beiden Bestimmungen folgt eine Vermehrung des Mangangehaltes in 50 Cc. von 16.8766 — 15.6940 = 1.1826 Milligr. Mn.

Mangan (zugefügt) . . 1.1830
Mangan (gefunden) . . 1.1826
Differenz — 0.0004

Die Leclerc'sche Methode gestattet, unendlich kleine Manganmengen in Flüssigkeiten, welche gleichzeitig Eisen, Thonerde, Magnesia, Kali und Natron enthalten, zu bestimmen. Die Theorie derselben kann durch folgende Gleichung dargestellt werden:



$$Mn_2O_7.\,KO + 4\,Hg_2O.\,NO_5 + 5\,NO_5 = KONO_5 + 8\,HgO.\,NO_5 + Mn_2O_3.$$

Die Bildung von Manganoxydoxydul tritt auch wirklich ein, da der abfiltrirte Niederschlag alle Eigenschaften dieses Sesquioxydes besitzt.

283. — **Bestimmung des Kali's und Natrons.** — Die von der Abscheidung der Magnesia und des Mangans (§ 281) herrührende, die kohlensauren Alkalien enthaltende Flüssigkeit wird entweder mit Ueberchlorsäure, oder mit Platinchlorid versetzt und in der gewohnten Weise behandelt.

II. Futteranalyse.

(Weender Methode.)

I. Grünfutter. — Heu. — Stroh.

284. — Die zu bestimmenden Substanzen. — Die Futteranalyse hat den Zweck, den Nährwerth eines gegebenen Futtermittels festzustellen. Man kann sich demnach auf die Bestimmung der Nährstoffe: Stärke, Zucker, Fett, Proteïnsubstanzen und Cellulose beschränken, zur Vervollständigung der Analyse aber noch das Wasser, die Trockensubstanz und den Aschengehalt berücksichtigen. Die an der Versuchsstation Weende angewendete Methode ist die einzige, deren ich mich bediene und die ich im Allgemeinen zur Analyse der Futterstoffe empfehlen kann.

285. — Probenahme. — Mehreren Stellen des Haufens entnimmt man ein oder zwei Hände voll des Futters, mischt die einzelnen Proben auf einem Tuche gut durch, schneidet mit Hülfe eines Häckselmessers die ganze Masse in Stücke von 2 bis 3 Cm. Länge, mischt auf's Neue und wählt dann eine Probe von 2 bis 3 Kilogr., wenn es sich um Heu oder Stroh, eine Probe von 4 bis 5 Kilogr., wenn es sich um Grünfutter handelt. Je grösser der Haufen, desto zahlreicher müssen natürlich die Einzelproben sein.

286. — Bestimmung des Wassers und der Trockensubstanz. — 2- bis 300 Gr. werden während 48 Stunden in einem auf 60 bis 70° erhitzten Trockenschrank vorgetrocknet, dann gewogen, gemahlen und in 4 bis 5 Gr., das Wasser bei 100 bis 105° bestimmt.

Handelt es sich, wie bei physiologischen Versuchen, um die höchste Genauigkeit, so ist es vorzuziehen, die Austrocknung der Substanz im Wasserstoffstrome in einer Liebig'schen Trockenröhre, welche in ein Wasserbad taucht, vorzunehmen.

287. — Bestimmung der Asche. — Man wägt 40 bis 50 Gr. zerkleinerte Substanz ab, äschert sie auf einem Platinbleche in der Schlösing'schen Muffel ein und zwar bei ganz dunkler Rothgluth,

um die Verflüchtigung der Chloride[1]) zu vermeiden. Der Rückstand wird gewogen und ergiebt so den Gehalt an Rohasche.

Die Rohasche wird in einem Mörser zerrieben, gemischt und nochmals getrocknet. Dann wägt man ungefähr 1 Gr. Rohasche ab, bringt sie in einen Kohlensäureapparat, bestimmt die Kohlensäure und spült die ganze im Ballon befindliche Flüssigkeit sammt unlöslichem Rückstand in eine Schale, decantirt vorsichtig, trocknet und wägt. Wir erhalten auf diese Weise das Gesammtgewicht der in Säure unlöslichen Substanzen (Sand, Kohle), durch Glühen das der Kohle, und wenn wir von der zur Analyse abgewogenen Aschenmenge den Sand und die Kohle abziehen, so erfahren wir das Gewicht der Reinasche.

Wünscht man eine vollständige Analyse der Asche vorzunehmen, so befolgt man die § 275 bis § 283 beschriebene Methode.

288. — Bestimmung der Rohfaser. — a) Zubereitung der Probe. — Für diese, sowie für die folgenden Bestimmungen ist die mechanische Zertheilung der Substanz von der höchsten Wichtigkeit; je feiner dieselbe zermahlen ist, desto energischer können die verschiedenen Lösungsmittel einwirken. Die Mühle, der Mörser und das Sieb sind die Instrumente, welcher wir uns zum Zerkleinern der Probe bedienen und zwar verfährt man zweckmässig in folgender Weise:

150 bis 200 Gr. Futterstoff, welche bei 70° vorgetrocknet worden sind, bringt man noch heiss in die Mühle und schüttet den durchgegangenen Theil so oft wieder auf, bis die ganze Masse durch ein Sieb mit 1 Millim. weiten Oeffnungen geht. Das Pulver lässt man während einiger Stunden an der Luft liegen (lufttrockne Substanz, § 5), füllt es in ein mit Glasstöpsel verschlossenes Flacon und bestimmt ein für alle Mal seinen Wassergehalt bei 100°.

b) Bestimmung der Cellulose. — Zur Bestimmung der Rohfaser wägt man ungefähr 3 Gr. lufttrockne Substanz ab, bringt sie in eine Porcellanschale und kocht sie während einer halben Stunde unter fortwährendem Erneuern des verdampfenden Wassers mit einem Gemisch von 50 Cc. verdünnter Salzsäure (10 % HCl)[2]) und 150 Cc.

---

[1]) Es ist vorzuziehen, die Einäscherung in dem Fig. 1 § 12 beschriebenen Apparate vorzunehmen. Man umgeht auf diese Weise die Bestimmung der Kohle, da die im Sauerstoffstrom erhaltenen Aschen immer kohlefrei sind.

[2]) Henneberg wendet Schwefelsäure an, ich halte die Salzsäure für vortheilhafter, da ich beobachtet habe, dass man durch Behandeln mit dieser Säure eine reinere Cellulose erhält.

Wasser. Nach dem Erkalten und vollständigem Absetzen decantirt man vorsichtig mittelst eines Hebers und hebt den letzten Rest Flüssigkeit mit Hülfe einer Pipette ab. Die zurückbleibende Cellulose kocht man dann zweimal während einer halben Stunde mit 200 Cc. Wasser aus und decantirt jedesmal in der beschriebenen Weise, indem man die abgehobenen Flüssigkeiten in ein Gefäss vereinigt und bei Seite stellt. Jetzt verfährt man gleichermassen, indem man mit Kalilauge (50 Cc. einer 5proc. Lauge, 150 Cc. Wasser), beziehentlich mit Wasser auskocht. Schliesslich filtrirt man auf ein gewogenes Filter.

Die Filtration der Rohfaser muss man mit Hülfe eines Saugapparates vornehmen: entweder das im Lehrbuch von Fresenius beschriebene System der zwei Flaschen, oder ein gewöhnlicher Aspirator, oder die H. Sainte-Claire Deville'sche Pumpe (Fig. 37, construirt von Wiesnegg. Paris). Wollte man die gewöhnliche Filtration anwenden, so würde die Operation sehr viel Zeit kosten. Der Sainte-Claire Deville'sche Apparat hat den Vorzug, dass er auch als Gebläse dienen kann und rathen wir seine Anschaffung allen Laboratorien an, welche einen genügenden Wasserdruck zur Verfügung haben.

Nachdem man den geringen Rückstand, welchen die alkalische Decantationsflüssigkeit absetzt, und schliesslich den Bodensatz der sauren Flüssigkeit auf das Filter gebracht hat, wäscht man bis zum vollständigen Verschwinden der alkalischen Reaction mit kaltem und kochendem Wasser, schliesslich mit heissem Alkohol und Aether aus, trocknet bei 110° und wägt. Die so erhaltene Rohfaser enthält gewöhnlich noch etwas Sand und ganz geringe Mengen Proteïnsubstanzen. Durch eine Stickstoffbestimmung und durch Einäschern kann man beide Verunreinigungen bestimmen, von dem gefundenen Gewichte abziehen und erhält so die Menge der „Rohfaser".

Diese Methode ergiebt uns nicht die wirklich reine Cellulose, sondern vielmehr die Gesammtmenge der ligneusen Substanzen, welche in Säuren, Alkalien, Alkohol und Aether unlöslich sind.

289. — Cellulosebestimmung nach Schulze. — Schulze hat, auf zahlreiche in Weende ausgeführte Versuche gestützt, eine Methode der Cellulosebestimmung vorgeschlagen, welche zwar eine reinere Cellulose ergiebt, als die der sogenannten Rohfaserbestimmung, die aber wegen der Zeit, welche sie in Anspruch nimmt, nur bei wissenschaftlichen Versuchen über die Ernährung in Anwendung kommen kann.

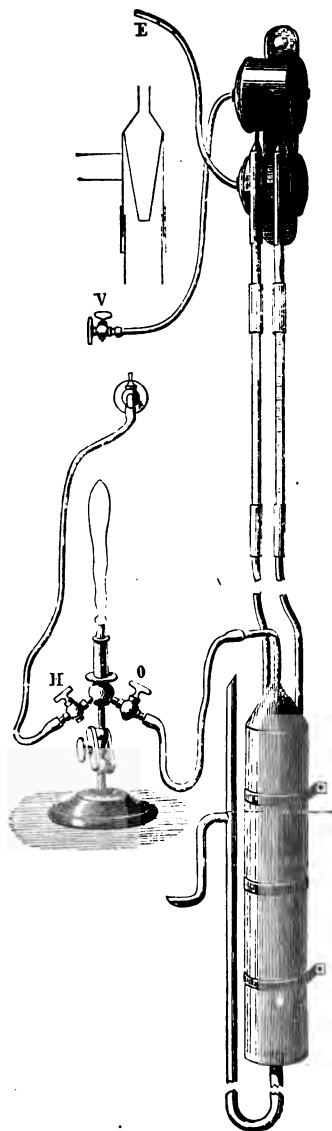


Fig. 37.
Aspirator und Gebläse von H. Sainte-Claire Deville.

Schulze benutzt zur Cellulosenbestimmung entweder die nach der Weender Methode erhaltene Rohfaser, oder die ursprüngliche Substanz. Er erschöpft dieselbe durch Wasser, Alkohol und Aether, trocknet, zermahlt und behandelt den Rückstand mit Salpetersäure und chlorsaurem Kali:

2 bis 4 Gr. Substanz lässt man während 12 bis 15 Tagen mit 12 Gewichtstheilen Salpetersäure von 1.10 spec. Gewicht und 0.8 Theilen chlorsaurem Kali in einem verschlossenen Ballon digeriren. Die Temperatur des Zimmers, in welchem der Ballon befindlich ist, darf ein Maximum von 15° C. nicht übersteigen. Nach beendeter Einwirkung fügt man Wasser zu, filtrirt und wäscht den Rückstand zunächst mit kaltem, dann mit heissem Wasser aus.

Ist das Auswaschen beendet, so lässt man den Rückstand in ein Schälchen fallen und behandelt ihn während ungefähr $^3/_4$ Stunden mit verdünntem Ammoniak (1 Ammoniak auf 50 Theile Wasser) bei einer Temperatur von 60°. Die zurückbleibende Cellulose wird auf ein gewogenes Filter gebracht, mit Ammoniak der angegebenen Verdünnung ausgewaschen, bis das Waschwasser vollkommen ungefärbt abläuft, dann mit kaltem, hierauf mit heissem Wasser, mit Alkohol und Aether ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Schulze empfiehlt ganz besonders, die Macerationstemperatur 15° nicht übersteigen zu lassen, weil im entgegengesetzten Falle leicht Explosionen eintreten, welche man bei Einhaltung des angegebenen Verfahrens nicht zu befürchten hat.

Die so bereitete Cellulose enthält immer noch (0.5 %) Proteïnsubstanzen, zieht man deren Menge nach Ausführung einer Stickstoffbestimmung ab, so besitzt die dann bleibende Substanz genau die Elementarzusammensetzung der Cellulose.

Will man reine Cellulose darstellen, so kann man auch das § 257 angegebene Verfahren anwenden.

290. — **Bestimmung der Proteïnsubstanz.** — Man verbrennt 1 Gr. Substanz mit Natronkalk und multiplicirt den erhaltenen Stickstoffgehalt mit 6.25.

295. — **Bestimmung der Fettsubstanz. — Aetherextract.** — 10 bis 12 Gr. lufttrockne Substanz werden mit Aether oder Schwefelkohlenstoff[1]) in einem Verdrängungsapparate[2]) (Schlösing, Fig. 31)

[1]) Ich bediene mich statt des von Henneberg angewendeten Aethers mit Oekonomie des Schwefelkohlenstoffs.

[2]) Wir können zu den Fettbestimmungen auch den an der Versuchsstation Gembloux von Simon construirten Apparat empfehlen. (Bulletin de la Station agricole de Gembloux No. 7, Fresenius, Zeitschrift für analytische Chemie 1873.)

erschöpft. Zur Ausführung der Fettbestimmung darf der Futterstoff nicht zu fein gemahlen sein, weil sich die Masse sonst zu stark setzt und den Durchgang des Schwefelkohlenstoffs verhindert. Erhält man die Probe schon in sehr feingemahlenem Zustande, so ist es zweckmässig, die Masse mit grobem, gewaschenem und geglühtem Sande oder gestossenem Glase zu vermischen. In allen Fällen muss man in das Extractionsgefäss einen sehr lockeren Baumwolle- oder Asbestpfropfen bringen.

Die Lösung der Fettsubstanzen ist fast immer durch Chlorophyll grün gefärbt, und kann man dieselbe durch Knochenkohle entfärben.

Bis jetzt haben wir die Bestimmung folgender Substanzen besprochen:

1) Wasser und Trockensubstanz,
2) Asche,
3) Rohfaser,
4) Cellulose,
5) Proteïnsubstanzen,
6) Fettsubstanzen.

In den meisten Fällen genügen diese Bestimmungen, um uns über den Nährwerth eines Heus, eines Strohs oder eines Grünfutters genügenden Aufschluss zu verschaffen. Die Menge der stickstofffreien Nährstoffe erfährt man, indem man die Summe der oben angeführten Substanzen von 100 abzieht.

Manchmal, besonders bei Ausführung von Fütterungsversuchen, ist es nöthig, noch eine besondere Bestimmung der in Wasser löslichen Substanzen, Extractivstoffe, Gummi, Zucker, Ammoniak und Salpetersäuse auszuführen. Wir werden demnach die Ausführung dieser speciellen Bestimmungen besprechen.

292. — **Bestimmung der in Wasser löslichen Substanzen.** — Man kann in verschiedener Weise verfahren, um die Extraction der in Wasser löslichen Verbindungen zu errreichen:

1. Methode. — In einem Becherglase, oder besser noch in einer Platinschale von ½ Liter, kocht man während einer halben Stunde 20 Gr. bei 70° getrockneter Substanz mit 250 bis 300 Cc. Wasser, decantirt durch ein Filter und wiederholt diese Operation 8 bis 10 Mal. Die Filtration muss mit Hülfe eines Aspirators möglichst schnell, wenigstens im Verlauf eines Tages, ausgeführt werden, um eine Zersetzung der Flüssigkeit zu verhindern. 2 bis

3 Liter Flüssigkeit genügen gewöhnlich zum vollständigen Erschöpfen von 15 bis 20 Gr. eines Futterstoffs.

2. Methode. — Die Erschöpfung kann auch im Schlösing'schen Apparate vorgenommen werden, indem man statt des Aethers Wasser anwendet. Dieses Verfahren bietet den Vortheil dar, dass die Erschöpfung mit einem viel geringeren Volumen Wasser (5- bis 700 Cc.) ausgeführt werden kann. Die Flüssigkeit kann übrigens leicht aus dem Ballon entfernt und durch frisches Wasser ersetzt werden.

Will man nur die Menge der in Wasser löslichen Mineral- und Proteïnsubstanzen kennen, so genügt die Stickstoff- und Aschenbestimmung, welche man mit der Substanz vor der Erschöpfung und dem Extractionsrückstande vornimmt; will man dagegen directe Bestimmungen ausführen und gleichzeitig die Menge des Zuckers, Gummis u. s. w. feststellen, so verfährt man in folgender Weise:

293. — **Gesammtmenge der löslichen Substanzen.** — Die wässrige Lösung wird auf ein bestimmtes Volumen gebracht, z. B. 3 Liter, wenn man nach der ersten, oder 1 Liter, wenn man nach der zweiten Methode verfahren hat.

200 beziehentlich 100 Cc. werden in einer Platinschale beinahe zur Trockne verdampft, schliesslich in einem kleinen Sandbade bei 100° getrocknet, über Schwefelsäure unter der Glocke der Luftpumpe erkalten gelassen und gewogen. Man wiederholt diese Operation zwei- oder dreimal bis zu constantem Gewichte. Eine einfache Rechnung ergiebt dann die Menge der in Wasser löslichen Substanzen.

294. — **Bestimmung der löslichen Mineralsubstanzen und der Kohlensäure.** — Man äschert den Verdampfungsrückstand vorsichtig ein und erfährt so die Menge der Asche. In 0.6 bis 1 Gr. bestimmt man die Kohlensäure.

295. — **Bestimmung der löslichen Proteïnsubstanzen.** — 1000 bezientlich 500 Cc. werden in einer Platinschale concentrirt. Sohald die Verdampfung dem Ende naht, setzt man nach und nach kleine Mengen frisch ausgeglühten Gyps zu, mischt gut durch, trocknet bei 95°, mischt mit Natronkalk in einer Verbrennungsröhre und bestimmt den Stickstoff in bekannter Weise.

296. — **Bestimmung des Rohr- und Fruchtzuckers und der gummiartigen Stoffe.** — Ein Liter des wässrigen Extractes wird in einer Platinschale möglichst schnell verdampft, gegen Ende im Wasserbade und schliesslich unter der Luftpumpe. Der Rückstand wird durch Auskochen mit Alkohol von 85° so lange erschöpft,

bis derselbe vollständig farblos abläuft, die alkoholische Lösung mit Wasser versetzt, der Alkohol im Wasserbade verjagt und der Zucker im Rückstande bestimmt. (S. Analyse der Rüben § 305.) Manchmal ist es nöthig, die Lösung vorher durch Knochenkohle zu entfärben. — Der in Alkohol unlösliche Rückstand wird bei 100° getrocknet, gewogen und eingeäschert und man erfährt demnach, nach Abzug der Asche, die Gesammtmenge des Gummis, des Pectins, der Pectinsäure u. s. w.

297. — **Bestimmung des Ammoniaks und der Salpetersäure.** — Ein Theil des Stickstoffs der zu untersuchenden Substanz kann als Ammoniak oder Salpetersäure vorhanden sein, deren Bestimmung in der wässrigen Lösung nach den bei der Düngemittelanalyse beschriebenen Methoden erfolgt. Zur Salpetersäurebestimmung concentrirt man einen Theil des wässrigen Extractes bis auf wenige Cc. und bringt dieselben in den Schlösing'schen Apparat; zur Ammoniakbestimmung verdampft man nach Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure.

Sollte es z. B. bei Ausführung physiologischer Versuche im Respirationsapparate erforderlich sein, die Elementaranalyse eines Futtermittels oder der durch Erschöpfen mit Wasser, Alkohol und Aether erhaltenen Rückstände auszuführen, so verfährt man in der §§ 15 und folgende beschriebenen Weise.

298. — **Rosolsäure als Indicator.** — Wenn es sich bei Anstellung physiologischer Versuche um die Erreichung der höchstmöglichsten Genauigkeit bei der Stickstoffbestimmung handelt, so empfehlen Schulze und Märcker die Anwendung der Rosolsäure als Indicator. (S. auch § 45.) Wir haben früher bei Bereitung der Indicatoren § 180 die Bereitung dieser Lösung übersehen und wollen hier dieselbe nachholen.

7.5 Gr. Phenol werden bei 140 bis 150° mit 5 Gr. Oxalsäure und 5 Gr. concentrirter Schwefelsäure erhitzt. Hat man reines Phenol angewendet, so ist die erhaltene Rosolsäure ohne weitere Reinigung sofort zur Anwendung geeignet. Man löst dieselbe dann in verdünntem Alkohol auf und erhält so eine Lösung, von welcher einige Tropfen einer alkalischen Flüssigkeit eine schöne, intensiv rothviolette Färbung verleihen, welche durch die geringste Spur freie Säure in blassgelb verwandelt wird.

II. Körner und Samen. — Oelkuchen. — Brod. — Kleie u. s. w.

299. — Bestimmung des Fettes, der Proteïnsubstanzen, der Cellulose. — Der in dem vorhergehenden Kapitel beschriebenen Methoden der Wasser-, Aschen-, Proteïn-, Stärke- und Rohfaserbestimmung kann man sich bei der Analyse der Samen verschiedener Pflanzen: Hafer, Gerste, Mais, Hirse u. s. w., welche in der Ernährung der Nutzthiere verwendet werden, bedienen. Wir wollen hier nochmals auf die Wichtigkeit einer vollkommenen mechanischen Zerkleinerung aufmerksam machen, welche mit Hülfe der Mühle, des Mörsers und eines Siebes (0.001 Mm. Weite) erreicht wird. Die Wasserbestimmung wird ein für alle Mal vorgenommen und die lufttrockne Substanz in gutverschlossenen Probegläsern aufbewahrt. Die Einäscherung der Samen bietet mehr Schwierigkeiten dar, als die des Heus, Strohs u. s. w. Man beginnt damit, dieselben in einem bedeckten Platintiegel zu verkohlen (für Körner und Samen ist es empfehlenswerth, dieselben im unzerkleinerten Zustande zu verwenden) und die Einäscherung im Sauerstoffstrome unter Berücksichtigung aller § 13 angegebenen Vorsichtsmassregeln in dem § 12 beschriebenen Apparate zu vollenden.

300. — Bestimmung der in Wasser löslichen Substanzen. — Manchmal ist es wünschenswerth, die in kaltem Wasser löslichen Stoffe, z. B. Eiweiss, Dextrin, Zucker, Mineralsubstanzen zu bestimmen. Man verfährt hierbei folgendermassen: 10 bis 15 Gr. zerkleinerte Substanz werden mehrmals in einem Mörser mit kleinen Mengen destillirten Wassers zerrieben, decantirt und der Rückstand im Schlösing'schen Verdrängungsapparate (§ 242) vollständig mit Wasser erschöpft. Dann wird mit Hülfe des Aspirators die gesammte Flüssigkeit filtrirt, das Volum der Lösung gemessen und dieselbe in drei Theile getheilt: A, B, C.

In A bestimmt man durch Abdampfen beziehentlich Glühen des Rückstandes die Trockensubstanz und die Aschenmenge.

B wird auf dem Wasserbade zur Syrupconsistenz eingedampft, Gyps zugesetzt, bei 100° getrocknet und die Menge des Stickstoffs durch Verbrennen mit Natronkalk erhalten.

C theilt man in zwei Theile; in einem bestimmt man den Zucker nach der § 305 angegebenen Methode, den anderen erhitzt man bei 108° mit verdünnter Schwefelsäure (§ 256) in einer ver-

schlossenen Röhre. Die so erhaltene Zuckermenge entspricht dem ursprünglich vorhandenen Zucker und dem durch Umwandlung des Dextrin's gebildeten. Zieht man die durch die vorhergehende Operation gefundene Zuckermenge von dem Gesammtzucker ab, so erhält man nach Multiplication der Differenz mit 0.90 das Gewicht des Dextrins.

Bei der Ausführung derartiger Analysen (Schlämpe u. s. w.) hat man oft mit der Schwierigkeit zu kämpfen, dass die Lösungen nicht klar werden, beziehentlich nicht filtriren wollen. Die gleichzeitige Anwendung einer passenden Menge Tannin oder Gelatine und essigsauren Bleis leistet in diesen Fällen oft die besten Dienste, nur muss man, sobald es sich um Zuckerbestimmungen handelt, stets für einen Ueberschuss an Bleisalz sorgen, um der vollständigen Abscheidung des zugesetzten Tannin's beziehentlich der Gelatine sicher zu sein. Man erinnere sich nämlich, dass Tannin unter Einwirkung von Wärme und Säure in Zucker übergeführt wird.

301. — **Bestimmung des Stärkemehls.** — Das § 256 angegebene Verfahren eignet sich ganz gut zur Bestimmung des Stärkemehls im Mehle, vorausgesetzt, dass man vorher den Kleber entfernt hat. Hierzu wäscht man 2 bis 3 Gr. Mehl auf einem Filter zunächst mit kaltem Wasser, dann mit schwefelsäurehaltigem Alkohol, schliesslich wieder mit destillirtem Wasser aus, stösst dann das Filter durch, spült den Extractionsrückstand in einen Ballon, entfernt die Papierstückchen und behandelt die 100 bis 150 Cc. betragende, das Stärkemehl in Suspension haltende Flüssigkeit nach § 256. Nachdem man den Zucker bestimmt hat, multiplicirt man mit 0.90 und erfährt so den Stärkemehlgehalt der analysirten Substanz.

III. Zuckerrüben. — Futterrüben. — Turneps. — Zuckerhirse. — Zuckerrohr u. s. w.

302. — **Wahl der analytischen Methode.** — Der sich mehr und mehr im Norden Frankreichs und in Belgien verbreitende rationelle Modus, die Rüben nach ihrem Zuckergehalte zu verkaufen, ist von einem höchst günstigen Einflusse auf die Cultur dieser wichtigen Handelspflanze. Die natürliche Folge der Ausbreitung dieser Verkaufsbasis ist übrigens, dass die landwirthschaftlichen Versuchsstationen häufig Analysen der Zuckerrüben auszuführen haben. Je nach dem Erfordernisse können dieselben nach mehr oder weniger

exacten Methoden ausgeführt werden. In allen Fällen, in denen es sich um eine ganz zuverlässige Bestimmung handelt, muss man die in den §§ 305 und folgende besprochenen Methoden anwenden; kann man sich dagegen mit einem annähernden Resultate begnügen, z. B. bei der Auswahl der zur Samenproduktion bestimmten Rüben, so entspricht eine oder die andere der folgenden, schnell auszuführenden Methoden vollständig dem Zwecke.

303. — **Bestimmung der Trockensubstanz und des Zuckers durch das specifische Gewicht.** — Nachdem man dem Haufen eine Anzahl Rüben entnommen hat, deren Grösse und Qualität dem mittleren Durchschnitte entsprechen und nachdem dieselben vollständig von der anhängenden Erde befreit worden sind, theilt man dieselben in der Fig. 38 dargestellten Weise, zunächst ihrer Länge nach, dann in vier gleiche horizontale Schnitte 1, 2, 3, 4. Von sämmtlichen Rüben wählt man das Stück a, da es durch die Erfahrung festgestellt ist, dass das specifische Gewicht dieses Theils der Rübe dem mittleren specifischen Gewichte der ganzen Rübe entspricht. Die Feststellung des specifischen Gewichtes von a genügt demnach, um uns über die Beschaffenheit der ganzen Rübe aufzuklären.

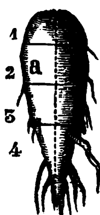


Fig. 38.

Die Operation wird folgendermassen ausgeführt: 10 bis 15 Einzelproben bringt man in ein cylindrisches, 5 bis 6 Liter grosses Glasgefäss, welches bis zur Hälfte mit einer kaltgesättigten Kochsalzlösung gefüllt ist und setzt unter fortwährendem Umrühren Brunnen- oder destillirtes Wasser zu, bis die Hälfte der Schnitte auf der Kochsalzlösung schwimmt und die andere untersinkt. In diesem Momente entspricht das specisfische Gewicht der Salzlösung dem mittleren specifischen Gewichte sämmtlicher Schnitte. Wenn man demnach jetzt ein Aräometer eintaucht und das specifische Gewicht abliest, so kann man mit Hülfe der von F. Krocker aufgestellten Tabelle (bei 17° C.) die Trockensubstanz, beziehentlich den Zuckergehalt ablesen:

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
Trockensubstanz:	19.75	19.25	18.75	18.25	17.75	17.25	16.5	16.0	15.0	13.75	12.5	11.25
Spec. Gewicht:	1.070	1.064	1.059	1.054	1.049	1.044	1.039	1.034	1.029	1.024	1.019	1.014
Spec. Gewicht:	1.065	1.060	1.055	1.050	1.045	1.040	1.035	1.030	1.025	1.020	1.015	1.010
Zucker:	13.75	13.0	12.5	12.0	11.5	11.0	10.5	10.0	9.25	8.5	7.5	6.5

Ein Beispiel wird uns sofort den Gebrauch dieser Tafel klar machen: Die Aräometerangabe sei 1.037; diese Zahl liegt zwischen 1.035 und 1.039 und müssen wir demnach die Colonne VII unserer Tafel benutzen, welche uns zur Berechnung der Trockensubstanz den Coëfficienten 16.5 zu der des Zuckergehaltes 10.5 angiebt. 1.037 × 10.5 = 17.11 % Trockensubstanz, 1.037 × 10.5 = 10.89 % Zucker.

Diese von F. Krocker in Proskau angegebene Methode kann natürlich nur annähernde Resultate liefern, in vielen Fällen leistet sie aber wirkliche Dienste, da sie den Vorzug hat, ausserhalb des Laboratoriums, auf dem Felde oder, bei der Lieferung der Rübe, in der Fabrik angewendet werden zu können. Genügt die durch diese Methode erreichte Genauigkeit nicht, so muss man zur chemischen Analyse oder zur Polarisation seine Zuflucht nehmen.

304. — **Bestimmung des Zuckers durch das specifische Gewicht des Saftes.** — Die Bestimmung des specifischen Gewichtes des Rübensaftes liefert auch nur annähernde Resultate, dieselben sind aber doch schon viel sicherer, als die durch die

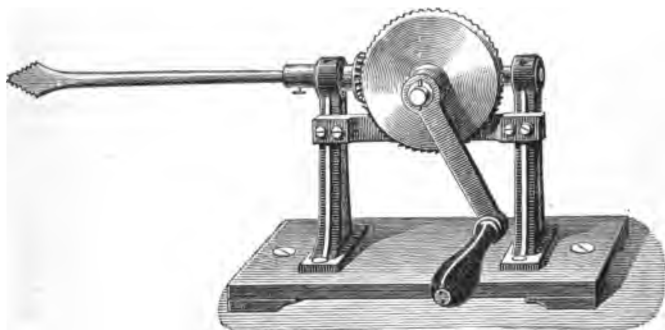


Fig. 39.
Reibe von Champonnois.

Krocker'sche Methode erhaltenen und genügen meist für industrielle Zwecke. Mit Hülfe der Reibe von Champonnois[1]) (s. Fig. 39) entnimmt man jeder der die Probe bildenden Rübe, an verschiedenen Stellen der Wurzel, ungefähr 50 bis 60 Gr. Rübenbrei. Die Gesammtmenge des Breies, 3- bis 400 Gr., wird in einer starken Presse ausgepresst, der Saft in einer Eprouvette aufgefangen und

[1]) Construirt von Salleron, rue Pavée-au-Marais 24. Paris.

mittelst eines Balling'schen Aräometers das specifische Gewicht beziehentlich der Zuckergehalt des Saftes abgelesen. Durch zahlreiche Versuche habe ich mich überzeugt, dass die Angaben des Balling'schen Aräometers in reinen Zuckerlösungen, deren specifisches Gewicht ich genommen und deren Zuckergehalt ich direct bestimmt hatte, fast absolut genau sind. Man kann sich auch eines gewöhnlichen Aräometers und zur Berechnung des Zuckergehaltes der Tabellen VIII und IX bedienen.

305. — **Chemische Methode der Zuckerbestimmung.** — Die beiden soeben besprochenen Methoden genügen für eine annähernde Bestimmung des Zuckers in der Rübe; will man eine ganz zuverlässige Methode anwenden, so muss man zur chemischen Analyse seine Zuflucht nehmen.

Mit Hülfe der Reibe von Champonnois entnimmt man von 10 bis 15 Rüben ungefähr 3- bis 400 Gr. Brei, mischt denselben innig durch, wägt 10 Gr. ab und erschöpft dieselben durch Alkohol von 36°. Die alkoholische Lösung wird auf dem Wasserbade verdampft oder, wenn man den grössten Theil des Alkohols gewinnen will, in einem Ballon abdestillirt. Der Rückstand besteht aus Chlorverbindungen, Nitraten, Harz, organischen Säuren und Zucker. Man nimmt denselben mit Wasser auf, filtrirt, bringt das Filtrat auf ein bestimmtes Volum, z. B. 200 Cc., und titrirt, je nachdem Reichthum an Zucker, 20 bis 50 Cc., nach vorheriger Intervertirung, mittelst alkalischer Kupferlösung.

306. — **Alkalische Kupferlösung.** — Unter den verschiedenen Vorschriften, welche zur Bereitung einer alkalischen Kupferlösung gegeben worden sind, ziehe ich die von Neubauer und Vogel gemachte vor, weil die nach ihrer Angabe bereitete Flüssigkeit sich lange Zeit ohne Zersetzung aufbewahren lässt. Man bereitet dieselbe in folgender Weise:

34.65 Gr. reines und trocknes schwefelsaures Kupfer[1]) werden in 200 Cc. destillirtem Wasser aufgelöst und 173 Gr. Seignettesalz (weinsteinsaures Kali-Natron), welche man in 480 Cc. einer Kalilösung (1.14 spec. Gewicht) aufgelöst hat, zugesetzt. Unter fortwährendem Umrühren giesst man so lange Wasser zu, bis man auf 1 Liter (15° C.) Flüssigkeit verdünnt hat.

---

[1]) Das schwefelsaure Kupferoxyd des Handels kann man reinigen, indem man das Salz in Wasser auflöst, unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure kocht und mehrmals aus schwachschwefelsaurem Wasser umkrystallisirt. Man zerstösst die erhaltenen Krystalle und trocknet dieselben zwischen Filtrirpapier.

10 Cc. dieser Lösung entsprechen theoretisch 0.05 Gr. trocknem Traubenzucker; will man dieselbe zur volumetrischen Zuckerbestimmung anwenden, so muss man ihren Gehalt controliren, wie dies von Pillitz angegeben worden ist.

2 Gr. reinen, feingepulverten, trocknen Zucker löst man in 35 bis 40 Cc. ganz schwachsaurem Wasser auf (1 Liter Wasser = 1.8 bis 2 Cc. Schwefelsäure von 1.12 spec. Gewichte) und erhitzt die Lösung in einer zugeschmolzenen Röhre während dreier Stunden im Paraffinbade bei 130 bis 135°. Nach dieser Zeit ist die Invertirung vollendet und man verdünnt so stark, dass die Flüssigkeit nicht mehr als 0.25 % Zucker[1]) enthält. Die so bereitete Lösung dient uns zur Controle des Titers der Neubauer- und Vogel'schen Probeflüssigkeit.

307. — **Ausführung der Titrirung.** — 10 Cc. der alkalischen Kupferlösung bringt man in eine Porcellanschale, verdünnt mit 40 bis 50 Cc. Wasser, erhitzt zum Kochen und setzt mit Hülfe einer Gay-Lussac'schen Bürette tropfenweise die oben bereitete Zuckerlösung zu und zwar so lange, als eine Reduction des Kupfersalzes, unter Abscheidung von Kupferoxydul, erfolgt. Sobald der Zusatz der Zuckerlösung keine Trübung mehr hervorbringt und die Flüssigkeit vollständig entfärbt ist, hört man auf. Einige Tropfen werden dann abfiltrirt, mit Salzsäure oder Essigsäure angesäuert und mit einem Tropfen Ferrocyankaliumlösung probirt, ob alles Kupfer ausgefällt worden ist. Sollte sich eine Bräunung zeigen, so muss man noch etwas Zuckerlösung zusetzen. Hätten wir auf 0.05 Gr. gerade nach und nach 10 Cc. Kupferlösung verbraucht, so müssen wir uns noch überzeugen, ob diese Menge nicht zu hoch ist, indem wir einen zweiten Versuch mit 9.6, einen anderen mit 9.8 Cc. ausführen. Auf diese Weise erreicht man schliesslich die genaue Einstellung des Titers.

In gleicher Weise verfährt man, wenn es sich um die Ausführung einer Analyse, z. B. der Zuckerbestimmung im Wein, Most, Harn u. s. w. handelt.

308. — **Bestimmung der Glucose durch Wägung.** — Die Wägung des ausgefällten Kupferoxyduls ist der Titrirung vorzuziehen, obgleich dieselbe, mit Umsicht ausgeführt, recht brauchbare Resultate giebt.

20 Cc. Kupferlösung bringt man in eine Porcellanschale, ver-

[1]) Die zu titrirenden Flüssigkeiten dürfen niemals mehr als 0.5 % Zucker enthalten und muss man dieselben demnach entsprechend verdünnen.

dünnt mit 50 Cc. Wasser, setzt dann, je nach der Concentration, 20 oder 30 Cc. der zu analysirenden Zuckerlösung zu und erhitzt zum Kochen. Ein Theil der Kupferlösung wird reducirt, die überstehende Flüssigkeit muss aber immer eine deutlich blaue Farbe besitzen. Das ausgefällte Kupferoxydul wird schnell abfiltrirt, soweit thunlich unter Abschluss der Luft, mit kochendem Wasser ausgewaschen, getrocknet, eingeäschert, mit einigen Tropfen Salpetersäure befeuchtet, geglüht und das Kupferoxyd gewogen. Da 100 Theile trockner Glucose 220.5 Kupferoxyd, CuO, entsprechen, so muss man das erhaltene Gewicht mit 0.453 multipliciren, um die Menge der Glucose zu berechnen, welche in dem angewendeten Volum Lösung enthalten waren.

309. — **Bestimmung der Saccharose und der Glucose.** — Die bis jetzt besprochene Methode der Zuckerbestimmung lehrt uns nur die Menge des Rohrzuckers kennen. Die Zuckerrübe enthält nur Spuren von Traubenzucker, in anderen Pflanzen trifft man aber beide Zuckerarten neben einander in beträchtlichen Mengen an.

In diesem Falle müssen wir zwei Analysen ausführen, und zwar zunächst in der bereiteten Lösung die schon vorhandene Glucose titriren und dann in einer zweiten Portion den Rohrzucker intervertiren (§ 306) und die Gesammtmenge der Glucose bestimmen. Durch Differenz erhalten wir die dem Rohrzucker entsprechende Glucosemenge. Dieselbe ergiebt uns mit 0.950 multiplicirt das Gewicht an Rohrzucker. Hat man es mit Gemischen von Saccharose und Glucose zu thun, so darf man bei der Titrirung der letzteren nicht zum Kochen, sondern nur bis auf 70 bis 80° erhitzen.

310. — **Aufsuchung von Spuren von Glucose.** — Nach Barfoed erkennt man Spuren von Glucose im Gemische mit viel Rohrzucker und Dextrin, indem man zu der Lösung einige Tropfen mit Essigsäure angesäuertes esssigsaures Kupfer setzt, einmal aufkocht, schnell vom Feuer nimmt und die Flüssigkeit während zwei oder drei Stunden sich selbst überlässt.

Die geringsten Spuren Traubenzucker haben dann eine deutliche Reduction hervorgerufen.

Die Kupferlösung stellt man dar, indem man 1 Gewichtstheil krystallisirtes essigsaures Kupfer in 15 Theilen Wasser auflöst und zu 200 Cc. dieser Lösung 5 Cc. Essigsäure (38 % wasserfreie Säure) zusetzt.

311. — **Bestimmung des Stickstoffs, des Fettes, der Rohfaser und der Asche.** — Diese verschiedenen Bestimmungen führt

man nach den bei der Futteranalyse beschriebenen Methoden aus (§§ 286 und folgende) und zwar bedient man sich entweder der im Gay-Lussac'schen Trockenschranke getrockneten Presslinge, oder der mit Alkohol behandelten und getrockneten Schnitte (§ 254). Wir wollen hier noch ganz besonders darauf aufmerksam machen, dass die Stickstoffbestimmung in der Rübe zu gewissen Perioden der Vegetation eine sehr hohe Zahl ergiebt, welche man nicht ohne Weiteres mit 6.25 multipliciren und als Proteïnsubstanz in Rechnung bringen darf. Es enthält die Rübe nämlich nach Scheibler's neueren Untersuchungen ein Alkaloïd „Betaïn", welches bei der Stickstoffbestimmung mit zersetzt wird und den Proteïngehalt der Rübe fälschlich erhöhen kann.

312. — **Bestimmung der salpetersauren Salze.** — Die Rüben enthalten machmal ziemlich beträchtliche Mengen von salpetersauren Salzen, welche grösstentheils von der Düngung herrühren. Man nimmt deren Bestimmung in dem nach Schlösing (§ 305) erhaltenen Rückstande vor und richtet die Concentration so ein, dass man wenigstens 50 Cc. Stickoxydgas erhält. Zur Berechnung bedient man sich der Tabelle VI. „Salpetersaures Natron."

313. — **Bestimmung des Stärkemehls.** — Die Bestimmung des Stärkemehls, welches sich manchmal in ziemlich beträchtlichen Mengen in der Rübe vorfindet, bietet kein industrielles Interesse dar, sondern wird nur in den Fällen vorgenommen, wo es sich um physiologische Experimentaluntersuchungen handelt. Sie wird dann nach § 256 ausgeführt.

314. — **Allgemeine Bemerkung.** — Die zur Analyse der Rübe angegebene Methode kann auch auf Turneps, Mangold, Sorgho, Zuckerrohr u. s. w. angewendet werden, indem man die Probenahme u. s. w. so modificirt, wie es die Natur der Pflanze erfordert. Die Probenahme des Zuckerrohrs, des Sorgho's muss sich natürlich auf die ganze Pflanze, Stengel und Blätter erstrecken.

Die Zuckerbestimmungen im Rübensafte u. s. w. können mit grosser Genauigkeit auch mit Hülfe der optischen Methode vorgenommen werden. Da die hierzu angewendeten Polarisationsapparate (Soleil, Soleil-Ventzke, Dubosc, Wilde) stets von einer ausführlichen Gebrauchsanweisung begleitet sind, so können wir uns hier mit einem einfachen Hinweis auf die Nützlichkeit dieser Instrumente begnügen.

IV. Kartoffeln. — Topinambur.

315. — **Industrielle Bestimmung des Stärkemehls.** — Seit einiger Zeit schon, wenn auch bis jetzt noch ohne grossen Erfolg, rathe ich dem Landwirthe wie dem Stärkemehlfabrikanten an, als Basis des Kartoffelhandels den Gehalt der Knollen an Stärkemehl anzunehmen. Die ganz beträchtlichen Schwankungen, welchen der Stärkemehlgehalt der Kartoffel (9 bis 25 %) unterworfen ist, rechtfertigen diese Massregel vollständig. Ueberdies gestatten die in Deutschland schon lange angewandten Methoden von Pohl und Krocker eine so schnelle und genügend sichere Bestimmung des Stärkemehls, dass die Directoren der Versuchsstationen ihren Einfluss zur Verbreitung dieser gerechten Handelsbasis überall geltend machen sollten.

Das specifische Gewicht der Kartoffel steht nämlich zu ihrem Stärkemehlgehalte in einem directen Verhältnisse, so dass uns die Bestimmung des ersten gestattet, die Qualität der Kartoffel, d. h. ihren Reichthum an Stärkemehl, zu beurtheilen. Man muss zunächst mit grosser Sorgfalt eine Probe entnehmen, welche so viel als möglich dem mittleren Durchschnitt des ganzen Haufens entspricht und kann dann nach einer der drei folgenden Methoden verfahren:

1. Hydrostatische Wage. — An einer der Schalen einer gewöhnlichen starken Wage befestigt man ein Netz und bringt in's Gleichgewicht. Hierauf füllt man das Netz mit 8 bis 10 Kilogr. Kartoffeln, wägt zunächst in der Luft und dann im Wasser. Dividirt man das zuerst erhaltene Gewicht durch das zweite, so erfährt man das specifische Gewicht der zu untersuchenden Kartoffeln. Diese sehr einfache Methode ist in den Fabriken, wie auf dem Gute selbst ausführbar und ergiebt Zahlen, bei denen man bis auf die ersten zwei Decimalen rechnen kann, sobald man die Temperatur berücksichtigt und ungefähr bei 15° arbeitet. Vier unter diesen Verhältnissen ausgeführte Wägungen einer und derselben Probe ergaben:

1. Wägung:	spec.	Gewicht	1.098
2. „	„	„	1.096
3. „	„	„	1.094
4. „	„	„	1.097

2. Wägung in einer Lösung von Kochsalz. — In ein 5 bis 6 Liter fassendes Glasgefäss giesst man 2 Liter in der Kälte

gesättigte Kochsalzlösung und trägt in dieselbe 20 gewaschene und mit einem weichen Tuche gut abgetrocknete Kartoffeln ein. Unter fortwährendem Umrühren setzt man dann so lange Wasser zu, bis die Hälfte der Kartoffeln an der Oberfläche schwimmt und die andere untersinkt, und nimmt das specifische Gewicht der Flüssigkeit,[1]) welches dem mittleren specifischen Gewichte der untersuchten Kartoffeln entspricht.

3. Methode von Stohmann. — Das Verfahren von Stohmann ist auf die Messung des durch eine gewisse Anzahl Kartoffeln verdrängten Wasservolums gegründet. Der höchst einfache Apparat besteht aus einem Glascylinder von 2 1/2 Liter Fassungsraum, in welchem man eine gewisse Menge Wasser giesst, dessen Volumen man mit Hülfe einer an einen Metallstreifen gelötheten Spitze einstellt. Hierauf werden die Kartoffeln (6 bis 8) in das Gefäss gethan, eine zweite Scheibe, welche eine etwas kürzere Spitze als die erste trägt, wird auf den Cylinder gesetzt und Wasser zugegossen, bis der Wasserspiegel genau das äusserste Ende der Spitze berührt. Da man durch vorläufige Versuche das zwischen beiden Spitzen befindliche Wasservolum ein und für alle Mal festgestellt hat, so kann man das durch die Kartoffeln deplacirte Volumen, folglich das specifische Gewicht der Kartoffeln leicht berechnen.

Hat man nun mit Hülfe des einen oder anderen Verfahrens das specifische Gewicht der Kartoffelprobe festgestellt, so bedient man sich folgender Tabelle, um den Stärkemehlgehalt derselben zu berechnen:

Tabelle zur Bestimmung des Stärkemehls.

Specifisches Gewicht.	Trockensubstanz %	Stärkemehl %	Specifisches Gewicht.	Trockensubstanz %	Stärkemehl %
1.060	17.0	9.5	1.096	25.3	17.8
1.063	17.6	10.2	1.099	25.9	18.5
1.066	18.3	10.9	1.102	26.7	19.3
1.069	19.0	11.5	1.105	27.4	20.0
1.072	19.6	12.1	1.108	28.1	20.7
1.075	20.3	12.8	1.111	29.4	21.5
1.078	21.0	13.5	1.114	29.7	22.0
1.081	21.7	14.2	1.117	30.3	22.6
1.084	22.4	14.9	1.120	30.9	23.3
1.087	23.1	15.7	1.123	31.6	21.1
1.090	23.8	16.4	1.126	32.4	24.8
1.093	24.6	17.1	1.129	33.1	25.5

[1]) Ein vorzügliches Aräometer hat Krocker construirt. (Verkauf bei Bossu-Constantin — Nancy; H. Büchler — Breslau.)

316. — **Bestimmung des Wassers, der Proteïnsubstanzen, des Fettes, des Stärkemehls, der Cellulose und der Asche.** — Zur Bestimmung dieser Substanzen wendet man, sobald es sich um industrielle Untersuchungen handelt, die zur Analyse der Futterstoffe angegebenen Methoden an; führt man dagegen wissenschaftliche Untersuchungen aus, so ist es rathsam, das im Kapitel der Pflanzenanalyse besprochene Verfahren zu befolgen.

In diesen Fällen muss man dann auch die Stärkemehlbestimmung durch Ueberführen in Zucker (§ 256) vornehmen, indem man dieselbe in der Wärme mit Schwefelsäure behandelt.

317. — **Analyse der Topinambur.** — Die zur Analyse der Kartoffel empfohlenen Methoden eignen sich auch zur Untersuchung der Topinambur. Es ist nur hervorzuheben, dass der in Wasser lösliche Theil besonders auf Zucker geprüft werden muss, da die Topinambur grosse Mengen fertiggebildeter Glucose enthält. Das der Topinambur eigenthümliche Kohlenhydrat, „das Inulin", kann durch Erhitzen unter Druck bei 110 bis 120^0 durch verdünnte Säuren vollständig in Zucker übergeführt werden.

V. Sauerfutter. — Mais. — Braunheu. — Rübenpressling. — Träber.

318. — **Allgemeine Bemerkung.** — Die Gährung, welche in den eingesäuerten Futterstoffen vor sich geht, bedingt die Bildung verschiedener Mengen fester und flüchtiger Säuren: Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, ferner von Alkoholen und Aetherarten. Die in den Kapiteln: Futterstoffe und Pflanzenanalyse ausführlich beschriebenen Methoden, der Stärkemehl-, Zucker- u. s. w. Bestimmung, können auch auf die in die Klasse der eingesäuerten Futtermittel gehörigen Substanzen angewendet werden, nur muss man in diesem Falle die Untersuchung mit dem in Wasser löslichen und unlöslichen Theile getrennt vornehmen.

III. Gegohrene Getränke.

I. Bier.

319. — **Auszuführende Bestimmungen.** — Die Substanzen, welche man im Biere zu bestimmen hat, sind folgende: Alkohol,

Extract, Eiweiss, Zucker, gummiartige Stoffe, Asche, Kohlensäure und Milchsäure. Der Bitterstoff des Hopfens, das Lupulin, kann quantitativ nicht genau festgestellt werden.

320. — **Bestimmung des Alkohols.** — Man giesst 400 Cc. Bier in einen 1 1/2 bis 2 Liter grossen Ballon und schüttelt während einiger Zeit heftig um, damit der grösste Theil der Kohlensäure entweiche. Hierauf destillirt man unter möglichster Vermeidung des Schäumens ungefähr die Hälfte ab. Hat man es mit sehr saurem Biere zu thun, so darf man den Alkoholgehalt des Destillates nicht direct messen, sondern man muss dasselbe mit 100 Cc. Kalkwasser und ebenso viel destillirtem Wasser versetzen und auf's Neue 200 Cc. abdestilliren. In diesem essigsäurefreien Destillate bestimmt man dann den Alkohol mit Hülfe eines sehr empfindlichen Alkoholometers.

321. — **Bestimmung des Extractes.** — Die Bestimmung des Extractgehaltes kann man mit Berücksichtigung der Verhältnisse entweder nur annähernd, oder genau ausführen.

a) Annähernde Bestimmung. — Kennt man das absolute und das specifische Gewicht des Destillationsrückstandes, so kann man mit Hülfe der folgenden Tabelle den Extractgehalt per Liter Bier bestimmen. Obgleich dieses Verfahren nicht so zuverlässige Resultate liefert, als die Verdampfung, so ist es doch für industrielle Zwecke genügend genau und gewährt den grossen Vortheil der schnellen und leichten Ausführbarkeit.

Tabelle zur Bestimmung des Extractgehaltes.

Extract. Gewichts %	Specifisches Gewicht.	Extract. Gewichts %	Specifisches Gewicht.	Extract. Gewichts %	Specifisches Gewicht.
1	1.0040	9	1.0363	17	1.0700
2	1.0080	10	1.0404	18	1.0744
3	1.0120	11	1.0446	19	1.0788
4	1.0160	12	1.0488	20	1.0832
5	1.0200	13	1.0530	21	1.0877
6	1.0240	14	1.0572	22	1.0922
7	1.0281	15	1.0614	23	1.0967
8	1.0322	16	1.0657	24	1.1013

b) Genaue Bestimmung. — 20 Gr. Bier mischt man mit einer genügenden Menge trocknen Sandes, verdampft bei 100° und vollendet die Austrocknung über Schwefelsäure unter der Luftpumpe. Sobald zwei Wägungen übereinstimmende Resultate liefern, notirt man das Gewicht des Rückstandes.

322. — **Bestimmung der Asche.** — 200 Cc. Bier werden in einer tarirten Platinschale verdampft, der Rückstand bei möglichst niederer Temperatur eingeäschert und gewogen. Die Asche unverfälschten Bieres enthält nur Spuren von Kohlensäure; ist die Aschenmenge beträchtlich und besonders die Kohlensäureentwickelung nach Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure stark, so liegt die Wahrscheinlichkeit eines Zusatzes von Alkalicarbonaten vor. Märzbier guter Beschaffenheit enthält 0.155 bis 0.400 % (im Mittel 0.260) Asche, d. h. ungefähr 5 % des trocknen Extractes.

Sollte man eine Aschenanalyse ausführen wollen, so verfährt man nach der in §§ 275 und folgende beschriebenen Methode.

323. — **Bestimmung der Proteïnsubstanzen.** — 25 bis 30 Gr. Bier werden bis zur Syrupconsistenz abgedampft und dann soviel trockner Gyps zugesetzt, um im Mörser ein homogenes, trocknes Pulver zu erhalten, welches man mit Natronkalk nach § 27 verbrennt.

324. — **Bestimmung der gummiartigen Stoffe.** — Das zur Fabrikation des Bieres angewendete Malz führt demselben gummiartige Stoffe verschiedener Art zu, deren Gesammtmenge man in folgender Weise bestimmt:

100 Gr. Bier werden auf dem Wasserbade zur Syrupconsistenz eingedampft und mit Alkohol von 85° so oft erschöpft, bis derselbe vollkommen farblos abläuft. Der Rückstand wird bei 100° getrocknet und gewogen und von dem Gewichte die oben bestimmte Menge der Asche und der Proteïnsubstanzen abgewogen. Die Differenz giebt uns die gummiartigen Stoffe.

325. — **Bestimmung des Zuckers.** — Der von der vorhergehenden Bestimmung herrührende alkoholische Extract enthält allen Zucker des Bieres. Man theilt den Extract in zwei Theile, dampft den einen zur Trockne, glüht und wägt die Asche. Der andere wird mit Wasser versetzt, auf dem Wasserbade bis zur Vertreibung des Alkohols verdampft, auf 200 Cc. verdünnt und in dieser Lösung der Zucker mittelst der alkalischen Kupferlösung bestimmt. Verfährt man nach der Gewichtsmethode, so ist es unnöthig, die Lösung vorher zu reinigen, will man titriren, so

muss man mittelst Knochenkohle entfärben. (S. Analyse des Urins § 403.)

326. — **Bestimmung der Kohlensäure.** — Man verfährt am Besten in der § 50 beschriebenen Weise, indem man 100 bis 150 Cc. Bier anwendet. Will man das zu starke Schäumen vermeiden, so ist es rathsam, dem Biere 10 % Kochsalz zuzusetzen, doch kann man bei vorsichtigem Erhitzen auch ohne Kochsalz zum Ziele kommen.

327. — **Bestimmung der Essigsäure und Milchsäure.** — Diese beiden Säuren finden sich häufig im freien Zustande im Biere vor; bevor man zu ihrer Bestimmung schreitet, ist es nöthig, die Kohlensäure auszutreiben. Zu diesem Behufe erhitzt man 100 Gr. mit Wasser verdünntes Bier in einem mit einem aufrechtstehenden Kühler versehenen Ballon, damit die sich mit der Kohlensäure verflüchtigende Essigsäure wieder zurückfliesst. Ist sämmtliche Kohlensäure ausgetrieben worden, so verdünnt man den Rückstand mit soviel Wasser, dass die Farbe ganz hellgelb wird und titrirt die Gesammtsäure (Essigsäure und Milchsäure) mittelst Kalkwasser, unter Zuhülfenahme von Rosolsäure als Indicator.

Ein bestimmtes Volumen der kohlensäurefreien Flüssigkeit wird in einer Porcellanschale zur Syrupconsistenz abgedampft, um die Essigsäure vollständig zu vertreiben, dann mit Wasser verdünnt, die zurückgebliebene Milchsäure titrirt und aus der Differenz zwischen beiden Versuchen die Essigsäure berechnet.

328. — **Die Concentration der Würze.** — Die Untersuchungen von Balling gestatten uns, von dem Alkohol- und Extractgehalte eines Bieres auf die Concentration der Würze, demnach auf die Menge des angewendeten Malzes zu schliessen. Wir wissen nämlich eines Theils, dass 100 Gr. Glucose nach ihrer vollständigen Vergährung 51.11 Gr. Alkohol liefern, dass demnach der gefundene Alkoholgehalt mit 1.956 multiplicirt, die Menge des ursprünglich in der Würze vorhandenen Zuckers ergiebt. Andern Theils hat aber Balling festgestellt, dass 100 Theile zersetzte Glucose der Bildung von 5.617 Gr. Hefe entsprechen, d. h. dass man das Gewicht des Zuckers mit 0.05617 multipliciren muss, um die zur Bildung dieser Hefe nöthigen Würzebestandtheile festzustellen.

Die Erfahrung hat gelehrt, dass man die Summe 1. des Extractes, 2. des nach dem Alkoholgehalte berechneten Zuckers, 3. der dieser Zuckermenge entsprechenden Hefe mit dem empirischen Factor

0.964 multipliciren muss, um den Gehalt der Würze an gährungsfähigen Substanzen sehr annähernd zu bestimmen. Nehmen wir an, die Analyse eines Bieres hätte 4.5 % Alkohol und 5.6 % Extract geliefert. 4.5 Alkohol entsprechen aber 8.80 Zucker, dessen Gährung 0.49 Hefe erfordert. Die Zusammensetzung der Würze würde demnach folgende sein:

Glucose	8.80
Extract	5.60
Hefe	0.49
	14.89 × 0.964 = 14.35

Die Würze würde demnach 14.35 Gewichtsprocente gährungsfähige Bestandtheile enthalten haben.

329. — **Prüfung des Malzes.** — Zur Prüfung der Qualität der zur Bierfabrikation verwendeten gekeimten Gerste (Malz) mahlt man 100 Gr. Malz, bringt dasselbe in eine tarirte Schale, setzt 450 Cc. Wasser zu und lässt während einer Stunde in der Kälte maceriren. Dann erhitzt man 40 bis 50 Minuten lang bei 55 bis 60°, schliesslich einige Minuten bis nahe zum Kochen und lässt erkalten. Hierauf bringt man die Schale auf die Wage und setzt so lange Wasser zu, bis ihr gesammter Inhalt 533 Gr. wiegt. Da das Malz im Mittel 33 % unlösliche Substanzen (Träber) enthält, so entspricht das Gewicht der Lösung ziemlich genau 500 Gr. Man schlägt die Eiweissstoffe durch etwas Gelatine nieder, filtrirt und polarisirt. (S. § 314.)

Hätten wir im Polarisationsapparate 10.8° abgelesen, so enthielten 100 Gr. Würze 10.8 Gr. Extract oder 500 Gr. = 54 Gr. Extract, das angewendete Malz demnach 54 %.

Guter Malz enthält 60 bis 65 % Extract, nach Balling liefert Weizen 70, Roggen 65, Gerste 60, Hafer 42 und Mais 50 % Extract.

Die hier angegebene Methode liefert natürlich nur annähernde, aber für industrielle Zwecke ganz genügende Resultate.

II. Analyse des Weins. — Verfälschungen.

Zusatz von Alkohol, — Wasser, — Farbstoffen. — Anilin. — Pflanzenfarbstoffe. — Hollunder. — Indigo. — Heidelbeeren. — Karmin. — Cochenille.

330. — **Die auszuführenden Bestimmungen.** — Die Wichtigkeit des Weinbaus, der Werth der gewonnenen Produkte, die grosse Anzahl der zur Verfälschung des Weines angewendeten Stoffe und die grosse Ausdehnung, welche diese Verfälschung

besonders in den letzten Jahren genommen hat, veranlasst mich, den gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse in der Weinanalyse, so unvollständig dieselben leider noch sind, mit möglichster Ausführlichkeit zu behandeln.

Die Weinanalyse bildet den Gegenstand einer unendlichen Menge von Veröffentlichungen. Wir werden in Folgendem nur die Methoden behandeln, welche zuverlässige, positive Resultate ergeben und alle die zahlreichen, unvollkommenen Verfahrungsweisen, welche zweifelhafte Angaben liefern, unberücksichtigt lassen.

Die den Wein constituirenden Elemente, deren genaue Bestimmung uns über das Vorhandensein einer Verfälschung aufklären können, sind: 1. der Alkohol, 2. die Säure, 3. der Extract, 4. die Asche, 5. die Farbstoffe.

Werden diese Bestimmungen mit Sorgfalt ausgeführt und, womöglich vergleichsweise Typen unverfälschten Weines derselben Sorte und desselben Jahres untersucht, so erhält der Chemiker genaue Unterlagen, um entscheiden zu können, ob ein Wein verfälscht ist oder nicht.

331. — **Verfälschungen.** — Die am häufigsten vorkommenden Verfälschungen des Weines bestehen im Zusatz 1. von Wasser, 2. von Alkohol zu dem mit Wasser verdünnten Wein, 3. von Farbstoff.

Das Gypsen des Weins wird allerdings im Handel als eine erlaubte, ja in vielen Fällen als eine zur seiner Conservirung nothwendige Operation angesehen, da dieselbe aber dem Weine Schwefelsaures Kali zuführt, welches in einem natürlichen Produkte nicht vorhanden, so könnte man geneigt sein, auch das Gypsen als eine unerlaubte Behandlung des Weines zu bezeichnen. Was den, wie es scheint, im Süden Frankreichs sich verbreitenden Zusatz von Schwefelsäure zum Weine anbelangt, so ist diese Operation als eine sträfliche zu bezeichnen und muss derselben, ehe sie allgemein verbreitet wird, entgegengearbeitet werden.

Die am häufigsten vorkommende Weinverfälschung besteht darin, dass man einen Wein, z. B. Roussillon, mit 20, 25 oder 30 % Wasser versetzt, durch Zusatz von Alkohol den ursprünglichen Alkoholgehalt wieder herstellt und, um die Farbe zu erhöhen, einen einzigen Farbstoff oder, wie es geschickte Fälscher thun, ein Gemisch von Farbstoffen zusetzt.

Ein Beispiel wird genügen, um die Grösse des durch derartige sträfliche Operationen erzielten Gewinnes darzulegen und zu be-

weisen, dass die im Folgenden zu beschreibenden analytischen Methoden genügen, eine derartige Verfälschung aufzudecken.

Eine mir übergebene Probe Roussillon (gegypst, aber sonst rein, zu 25 Fr. per Hectoliter am Platze verkauft) besass folgende Zusammensetzung:

Alkohol	13.2 %
Extract[1])	27.5 per Liter
Säure[2])	6.3 „ „
Asche	5.0 „ „

Der Wein war übrigens frei von künstlichen Farbstoffen, besonders von Fuchsin und Hollunder. Beruhigt durch diese Analyse, nahm der Käufer Lieferung. Nach vierzehn Tagen expedirte der Verkäufer den zweiten Theil der Sendung und gab ausdrücklich auf der Rechnung an, dass dieselbe mit der ersten identisch sei und denselben Fudern entstamme. Die der zweiten Sendung entnommene Probe wurde ebenfalls der Versuchsstation Nancy übergeben und enthielt:

Alkohol	13.1 %
Extract	17.5 per Liter
Säure	4.0 „ „
Asche	4.1 „ „

Die Färbung war gleich intensiv mit der ersten Probe, die Analyse entdeckte aber die Anwesenheit beträchtlicher Mengen von Fuchsin. Mit Hülfe beider Analysen ist es leicht möglich, die Natur der Verfälschung und den durch dieselbe erzielten Gewinn festzustellen.

Der Alkoholgehalt ist in beiden Weinen derselbe, der Extract- und Säuregehalt aber viel geringer und die Differenz gestattet uns, die Menge des dem ursprünglichen Weine zugesetzten Wassers zu berechnen, und zwar verfährt man in analogen Fällen in folgender Weise. Wir nennen den unverfälschten Wein A und den mit Wasser verdünnten B:

100 Liter A	geben	2750 Gr.	Extract	und	630 Gr.	Säure
100 „ B	„	1750 „	„	„	400 „	„
	Differenz	1000 Gr.	Extract	und	230 Gr.	Säure.

2750 : 1750 = 100 : x; x = 63.63, d. h. 100 Liter B enthalten 63.63 Liter A und 36.37 Liter Wasser. Die Säuremenge hat natür-

[1]) Verdampfungsrückstand im Wasserbade, bei 98° im Gay-Lussac'schen Trockenschranke getrocknet.

[2]) Auf Schwefelsäure berechnet, wie wir es weiter unten angeben werden.

lich in gleichem Verhältnisse abgenommen. Der Aschengehalt, welcher durch den Wasserzusatz auf 3.24 hätte herabgehen sollen, beträgt noch 4.1 im verfälschten Wein, was darin seinen Grund hat, dass der Farbstoff immer einen mehr oder weniger grossen Aschengehalt besitzt.

Es ist kaum nöthig anzuführen, dass fast in allen Fällen der Alkoholgehalt der beim Kaufabschluss geleisteten Garantie entspricht. Dies liegt eines Theils daran, dass die einzige Controle, welche der Käufer bis jetzt anwendet, in der Bestimmung des Alkohols besteht, dass andern Theils der Zusatz von Alkohol bis zu 15 % keine Steuererhöhung bewirkt, dass demnach der Verkäufer mit Leichtigkeit und ohne grosse Kosten, nach Zusatz von Wasser, den ursprünglichen Alkoholgehalt wieder herstellen kann.

Was den durch die Verfälschung erzielten Gewinn, beziehentlich Verlust anbelangt, so ist derselbe leicht festzustellen. Der von mir behandelte Fall bezog sich auf einen Kauf von 275 Hect. à 25 Fr.

$$275 \times 25 = 6875$$ Fr. Verkaufspreis.

Diese 275 Hectoliter sind mit 175 Hect. Wein ($175 \times 25 = 4375$ Fr.) und 100 Hect. Wasser fabricirt worden, der Gewinn des Verkäufers einerseits, der Verlust des Käufers andererseits würde demnach: $6875 - 4375 = 2500$ Fr. betragen, wenn wir die geringe Ausgabe für Alkohol und Farbstoff (2 Fr. pro Kilogr.), von dem man nur ganz geringe Mengen braucht, um die ursprüngliche Farbe herzustellen, vernachlässigen.

Nach dem Vorausgesagten ergiebt sich das zur Analyse einzuschlagende Verfahren von selbst. Wir wollen die einzelnen Operationen in Folgendem besprechen.

332. — **Bestimmung des Alkohols.** — Fast alle vom Verkäufer bezüglich des Alkoholgehaltes gegebenen Garantien beruhen auf der Bestimmung desselben mittelst des Destillationsapparates von Salleron, weshalb man sich in den allermeisten Fällen mit seinen Angaben, beziehentlich den der beigegebenen Tabellen begnügen kann.

a) Beschreibung des Apparates von Salleron.

1. A Spirituslampe;

2. B kupferner Kessel, welcher von einem die Wärme concentrirenden Mantel M getragen wird;

3. D Zinnrohr, welches die Destillirblase mit Hülfe der Theile E und E' mit dem Kühlrohre C verbindet; 4. L Bürette, welche bei a eine Marke trägt; 5. zwei Alkoholometer F, der eine für gewöhnliche, der andere für starkalkoholische Weine und für

Liqueure; 6. ein Thermometer-Celsius G; 7. eine kleine Glaspipette.

b) Gebrauch des Apparates von Salleron. Um eine Alkoholbestimmung mit Hülfe des Salleron'schen Destillirapparates auszuführen, misst man den Wein in der Bürette L, indem man mit Hülfe der Pipette die Flüssigkeit genau bei a einstellt und giesst den Wein in das kupferne Kesselchen. Man misst ein zweites Mal und spült die in der Bürette zurückbleibenden Weintropfen

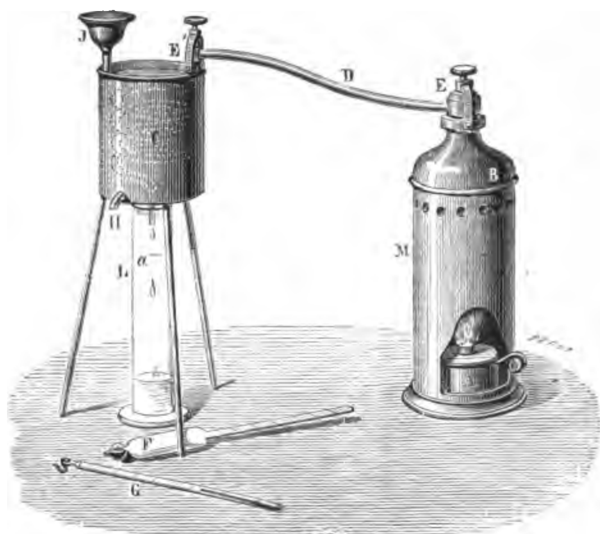


Fig. 40.
Destillationsapparat von Salleron.

mit ein wenig Wasser in den Kessel, um sicher zu sein, dass die Gesammtmenge des abgemessenen Weines wirklich der Destillation unterworfen wird.

Dann verbindet man Destillirblase und Kühler durch D und bringt die Lampe unter den Apparat. Bald beginnt der Wein zu kochen, die Dämpfe treten in die Kühlschlange, verdichten sich und tropfen in die Bürette L. Von Zeit zu Zeit erneuert man das Wasser im Kühler mit Hülfe des Trichters J.

Man erhitzt so lange, bis das Destillat ein wenig unter a zu stehen kommt, füllt mit Hülfe der Pipette bis zur Marke a mit

Wasser auf, schüttelt die Flüssigkeit um, lässt einige Zeit stehen, damit die Luftblasen entweichen und taucht dann den Alkoholometer und hierauf das Thermometer ein.

Es ist rathsam, den Alkoholometer ganz schwach zu befeuchten, damit derselbe frei in der Flüssigkeit schwimme; auch muss man durch eine sorgfältige Reinigung und Entfettung der Eprouvette, nöthigenfalls mit einem mit Alkohol benetzten Tuche, dafür sorgen, dass das Destillat die Wandungen derselben überall gleichmässig benetze.

Zur genauen Ablesung des Alkoholometers bringt man das Auge zunächst etwas unter das Niveau der Flüssigkeit und hebt dann den Kopf, bis das Auge in gerader Linie die Skala des Instrumentes schneidet. Man darf nie ablesen, indem man das Auge oberhalb des Flüssigkeitsniveau placirt und sich auch nicht von dem Miniscus beeinflussen lassen.

Man notirt die Thermometerangabe und bestimmt mit Hülfe der dem Apparate beigegebenen Tabellen den wahren Alkoholgehalt des Destillates.

Der Gebrauch dieser Tabellen ist sehr einfach: in der ersten horizontalen Reihe sucht man die durch den Alkoholometer angegebene Zahl, in der ersten vertikalen Reihe die Temperatur und findet dann am Kreuzungspunkte den entsprechenden Alkoholgehalt des Destillates, d. h. die Menge des Alkohols in Volumprocenten. Da aber nach der Destillation der Alkohol des der Analyse unterworfenen Weines in der Hälfte des ursprünglich angewendeten Volumens concentrirt ist, so muss man die gefundene Zahl durch zwei dividiren.

Beispiel: der Alkoholometer ergiebt 20° und der Thermometer 19, der entsprechende Alkoholgehalt ist nach der Tabelle 18.8 und der analysirte Wein enthielt demnach $\frac{18.8}{2} = 9.4$ Volumprocente.

Für sehr alkoholische Weine (Xeres, Madeira, Porto u. s. w.) und für Liqueure, deren Gehalt 25 % meist übersteigt, kann man nicht in der vorgeschriebenen Weise verfahren, weil man in diesem Falle ein Destillat zu messen hätte, welches 50 % Alkohol enthielte und die Theilung des Alkoholometers nicht mehr ausreichen würde. Bei der Analyse sehr reicher Produkte misst man demnach nur eine Eprouvette in die Destillirblase, setzt ein gleiches Volumen Wasser zu und verfährt im Uebrigen wie angegeben. Nur darf man natürlich nicht übersehen, dass in diesem Falle der Alkoholo-

meter direct den Procentgehalt an Alkohol angiebt und die Division durch zwei wegfällt.

333. — **Verfahren von Pasteur.** — Will man die Alkoholbestimmung mit besonderer Sorgfalt ausführen, so ist es vorzuziehen, so zu arbeiten, wie Pasteur, Balard und Würtz bei Gelegenheit der Expertise von Mège gethan haben.

Man destillirt 200 Cc. Wein, fängt 100 Cc. auf, versetzt dieselben mit 50 Cc. Kalkwasser, 50 Cc. Wasser und destillirt abermals 100 Cc. ab. In dem zweiten Destillate bestimmt man den Alkohol bei 15° mit Hülfe sehr empfindlicher und controlirter Alkoholometer. Die Hälfte der gefundenen Zahl entspricht dem Alkoholgehalte der der Analyse unterworfenen Flüssigkeit.

Der Zusatz der Kalkmilch hat den Zweck, die freie Säure zu sättigen und an der Destillation zu verhindern. Hat man nur eine geringe Menge Wein zur Verfügung, so hebt man den Destillationsrückstand zur Untersuchung auf die Derivate des Anilin's auf.

334. — **Bestimmung des Säuregehaltes.** — 10 Cc. Wein werden in einem Probirröhrchen so lange mit Kalkwasser, welches man aus einer Gay-Lussac'schen Bürette zufliessen lässt, versetzt, bis der erste Tropfen im Ueberschuss die Farbstoffe zu fällen beginnt. In diesem Momente, der sich sehr leicht fixiren lässt, ist die gesammte Säure gesättigt und das Ende der Operation ist nach dieser Methode viel leichter festzustellen, als wenn man die durch titrirte Natron- oder Kalilösung hervorgerufene Farbenveränderung als Endreaction annimmt.

Der Säuregehalt des Weines wird als Schwefelsäuremonohydrat ausgedrückt, man kann denselben aber auch als Weinsteinsäure berechnen. Da indessen die oben angeführte Arbeit von Pasteur, Balard und Würtz sämmtliche Säurebestimmungen als SO_3. HO berechnet enthält, so ziehe ich den ersteren Modus vor, weil man die als Schwefelsäure ausgedrückten Zahlen dann direct mit denen der höchst wichtigen Untersuchungen dieser Forscher vergleichen kann.

335. — **Bestimmung des Extractgehaltes.** — 10 bis 15 Cc. Wein werden auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und schliesslich bei 98° im Gay-Lussac'schen Trockenschranke getrocknet. Die Temperatur darf unter keiner Bedingung 100° übersteigen, da sonst gewisse flüchtige Stoffe verloren gehen können. Auch kann man die Verdampfung im Beisein von trocknem, ausgeglühtem Sand vornehmen, wodurch dieselbe beschleunigt wird und gewöhnlich auch etwas höhere Zahlen ergiebt, da der Verlust an Glycerin und anderen flüchtigen Verbindungen etwas geringer

ist. Im Allgemeinen kann man aber die directe Verdampfung anwenden, besonders in allen den Fällen, wo man einen verdächtigen Wein und einen reinen vergleichsweise untersucht.

336. — **Bestimmung des Aschengehaltes.** — Der Rückstand von der Extractbestimmung wird bei ganz schwacher Rothgluth eingeäschert, gewogen und mit einigen Tropfen Salpetersäure befeuchtet. Hat man es mit reinem oder nur sehr schwach gegypsten Wein zu thun, so findet Kohlensäureentwickelung statt. War der Wein dagegen stark gegypst, so entwickelt sich keine Kohlensäure, da sämmtliche Alkalien in schwefelsaure Salze verwandelt worden sind.

337. — **Nachweis des Zusatzes von Gyps.** — Alle Weine, welche aus dem Süden Frankreichs stammen, sind gegypst, die der Bourgogne, des Bordelais und der östlichen Provinzen nicht. Man kann demnach den Zusatz eines Weines aus dem Süden Frankreichs zum Burgunder und Bordeaux daran erkennen, dass der Zusatz eines löslichen Barytsalzes einen beträchtlichen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt bildet.

Der Zweck des Gypsens ist die Umwandelung der Kalisalze des Weines in schwefelsaures Kali. Nach den Untersuchungen von Poggiale ist ein Wein als im Maximum gegypst anzusehen, wenn derselbe nach Zusatz von 10 Cc. einer titrirten Chlorbaryumlösung (5.608 Gr. Ba Cl per Liter) und Filtration, nach einem weiteren Zusatz von Chlorbaryum noch Barytsulphat ausfällt. In diesem Falle enthält der Wein wenigstens 4 Gr. schwefelsaures Kali per Liter. Obgleich, wie wir schon § 331 angeführt haben, das Gypsen gewisser Weine nicht als eine Verfälschung angesehen wird, so muss der Chemiker in seinem Gutachten doch stets angeben, ob der Wein gegypst ist oder nicht.

338. — **Aufsuchung der Farbstoffe.** — Der Zusatz künstlicher Farbstoffe zum Wein hat den Zweck: 1. den Zusatz von Wasser zu verdecken, 2. die Färbung zu schwach gefärbter Weine zu erhöhen, um sie als eine bessere Qualität erscheinen zu lassen. 3. die gelbliche Färbung, welche gewisse Weine in schlechten Jahrgängen zeigen, zu verändern.

Lange Zeit hat man sich zur Erreichung dieser Zwecke verschiedener unschädlicher, vegetabilischer Farbstoffe bedient: Heidel- und Hollunderbeeren, der Zaunrose u. s. w.; später benutzte man Indigo und Cochenille, seit einigen Jahren hat aber die Anwendung der mehr oder weniger reinen, oft arsenikhaltigen Derivate des Anilin's (Granat, Fuchsin, Rosanilin, Anilinviolett u. s. w.) eine für

die öffentliche Gesundheit höchst bedenkliche Entwickelung genommen. Arsenikhaltiges Fuchsin oder analoge Produkte sind nämlich höchst giftige Substanzen, das reine Fuchsin selbst ist der Gesundheit schädlich, seine andauernde Aufnahme bewirkt tiefgehende Störungen des Organismus: Diarrhöe, Kopfschmerzen und schliesslich, nach den Untersuchungen von Ritter und Feltz, eine Affection der Nieren, welche sich durch Ausscheidung von Eiweiss im Harn kundgiebt. Die Nachweisung derartiger schädlicher Verbindungen im Wein ist demnach von grosser Wichtigkeit und die strenge Bestrafung der gewissenlosen Weinfälscher, welche sich jetzt nicht mehr zu ihrer Entschuldigung auf die Unkenntniss mit der Schädlichkeit der Anilinverbindungen berufen können, ist im Interesse des weinconsumirenden Publikums im höchsten Grade wünschenswerth.

In den folgenden Paragraphen werde ich mich bemühen, die zur Entdeckung derartiger Fälschungen anzuwendenden Methoden ausführlich zu besprechen, unter Ausschluss aller derjenigen, deren Resultate zweifelhaft und unsicher sind und zu falschen Schlussfolgerungen Veranlassung geben können.

339. — **Aufsuchung des Fuchsin's und der anderen Derivate des Anilins.** — Es giebt zur Nachweisung der Derivate des Anilins nur eine gute und vollständig einwurfsfreie Methode, welche 1873 von Falières aufgestellt und 1876 von E. Ritter verbessert worden ist. Wir haben dieselbe auf eine sehr grosse Anzahl Weinproben angewendet und in allen Fällen sehr nette Resultate erhalten. Sie gestattet dem Chemiker nicht nur die Nachweisung der geringsten Spuren von Fuchsin, sondern liefert demselben auch ein dem Richter vorzulegendes Beweisstück. Alle anderen zahlreichen Methoden sind fehlerhaft und können zu Irrthümern Veranlassung geben.

340. — **Verfahren von Falières-Ritter.** — 200 Cc. Wein werden zur Verdampfung des Alkohols auf das halbe Volum reducirt; man lässt erkalten, giesst in einen oben und unten mit einem Glashahne verschlossenen Scheidetrichter, setzt 10 Cc. Ammoniak zu und schüttelt das Gemisch tüchtig durch. Das Ammoniak präcipitirt die natürlichen Farbstoffe des Weines, während das Fuchsin in Lösung bleibt. Setzt man jetzt nach und nach kleine Mengen Aether zu und verleiht dem Trichter nach jedesmaligem Zusatze eine rotirende Bewegung, ohne zu stark zu schütteln, weil sich sonst, besonders bei einem grossen Ueberschusse Ammoniak, eine Emulsion bildet, so löst derselbe das Fuchsin vollständig auf. Sollte sich trotz der angegebenen Vor-

sichtsmassregel eine schleimige Ausscheidung bilden, so muss man dieselbe mittelst eines Ueberschusses von Aether wieder auflösen. Nach dem letzten Aetherzusatze überlässt man der Ruhe und es bilden sich zwei sehr deutlich getrennte Schichten. Man lässt dann die untere abfliessen[1]), wäscht die Aetherschicht einige Male mit Wasser, unter jedesmaligem Ablassen der wässrigen Lösung, und giesst schliesslich die ätherische Lösung in einen Ballon von böhmischem Glase. Bei dieser Operation muss man mit der grössten Vorsicht vermeiden, dass die am Boden des Trichters sich ansammelnden Wassertropfen nicht mit in den Ballon übergeführt werden.

In dem gut ausgetrockneten Ballon hat man ein 10 Cm. langes Stück weisse Stickwolle gebracht, welches dazu dienen soll, die Anilinverbindungen zu fixiren; ausserdem hat man denselben mit einem Liebig'schen Kühler verbunden, um den abdestillirten Aether aufzufangen. Die Verdampfung nimmt man im Wasserbade vor und zwar bei einer Temperatur, welche die schnelle Entweichung des Aethers bewirkt, damit sich der Farbstoff nur äusserlich auf der Wolle niederschlägt. Hat man ungefähr $^2/_3$ des Aethers abgedampft (man wendet 30 bis 50 Cc. Aether für einen Versuch an), so färbt sich die Wolle rosa oder roth, je nach der Menge und der Natur des Farbstoffes. Schliesslich destillirt man bis zur Trockne.

Der Aether muss rectificirt, braucht aber nicht absolut wasserfrei zu sein. Die Wolle wähle man nicht zu dick. Wie schon erwähnt, muss man grosse Sorgfalt darauf verwenden, dass bei der Scheidung im Trichter keine Spur der unteren Flüssigkeitsschicht in den Ballon komme. Vernachlässigt man diese Massregel, so nimmt die Wolle eine ockergelbe Farbe an, welche die Gegenwart kleiner Mengen Fuchsin vollständig maskirt.

Nach jeder Analyse muss man den Scheidetrichter und den Ballon zunächst mit ammoniakalischem Wasser, dann mit Alkohol und schliesslich mit Wasser auswaschen, um jede Spur des untersuchten Weines zu entfernen.

Die Falières-Ritter'sche Methode lässt, sobald dieselbe mit Umsicht ausgeführt wird, in Bezug auf Genauigkeit und Empfindlichkeit der Reactionen Nichts zu wünschen übrig. Sie ist so leicht auszuführen, dass die Weinhändler dieselbe zur Untersuchung aller von ihnen gekauften Weine anwenden sollten. Die Färbung mit

[1]) Hat man öfters derartige Untersuchungen auszuführen, so kann man diese Rückstände aufsammeln und den in denselben suspendirten Aether abdestilliren.

Fuchsin hat eine solche Ausdehnung genommen und der Verkauf der Weinfärbemittel geschieht in Frankreich, Spanien und Italien in einem so grossen Massstabe, dass die reellen Weinhändler im höchsten Grade interessirt sind, sich von der Reinheit der in ihren Keller kommenden Weine zu überzeugen.

Die Untersuchung auf Fuchsin ist im Grunde nicht complicirter, als die Bestimmung des Alkohols mittelst des Salleron'schen Apparates; zur vorläufigen Orientirung kann man auch eine der folgenden Methoden anwenden.[1])

341. — **Barytmethode.**[2]) — 40 Cc. Wein versetzt man mit einem gleichen Volum Barytwasser, schüttelt das Gemisch gut um und giesst auf ein Filter. Ist der Wein frei von künstlichen Farbstoffen, so ist das Filtrat gelb, enthält er solche, so ist die Färbung mehr oder weniger grünlich. Enthält der Wein Fuchsin, so bewirkt der Zusatz von Essigsäure im Ueberschuss eine mehr oder weniger rosarothe Färbung, welche beim Schütteln mit Amylalkohol vollständig in diesen übergeht. Hält man dann etwas rohe Seide in den Alkohol, so schlägt sich der Farbstoff vollständig darauf nieder; giesst man einige Tropfen einer frisch bereiteten Lösung von schwefligsaurem Natron zu, so wird der Alkohol augenblicklich entfärbt.

342. — **Verfahren von Falières.** — In ein gewöhnliches Glasflacon von 30 Gr. Fassungsraum giesst man 5 bis 6 Gr. des verdächtigen Weines, setzt 8 bis 10 Tropfen Ammoniak zu und füllt bis $^3/_4$ mit Aether. Nach heftigem Durchschütteln überlässt man die Flüssigkeit 3 bis 4 Minuten lang der Ruhe, decantirt einen Theil des Aethers in ein anderes Gläschen und setzt Essigsäure bis zur sauren Reaction zu. Enthielt der Wein Fuchsin, so bildet sich auf dem Boden des Gefässes eine wässrige, rosa gefärbte Schicht. Falières fügt hinzu: „Durch diese Behandlung wird das Fuchsin zunächst in farbloses Rosanilin verwandelt, welches sich in Aether auflöst. Mit Essigsäure bildet dasselbe dann ein gefärbtes Salz, welches sich am Boden abscheidet. Dieses Verfahren ist so sicher und so leicht auszuführen, dass in einigen Städten die Polizeibeamten dasselbe anwenden und die von ihnen erhaltenen Resultate immer durch die spätere Untersuchung des Chemikers bestätigt worden sind."

Hat man es mit sehr schwach fuchsinirten Weinen zu thun,

---

[1]) Pasteur, Balard und Würtz. Expertise von Montpellier.

[2]) Siehe den Anhang.

so kann das Barytverfahren und das von Falières im Stiche lassen, die Anwendung der Wolle dagegen wird stets noch die Anwesenheit der geringsten Fuchsinmengen aufdecken.

343. — **Bestimmung des Fuchsins.** — Die Frage, ob es im Falle einer gerichtlichen Untersuchung nöthig ist, die quantitative Bestimmung des einem Weine zugesetzten Fuchsin's vorzunehmen, glaube ich mit nein beantworten zu müssen. Der Betrug besteht in der Zuführung eines schädlichen, im natürlichen Weine nicht vorhandenen Stoffes, und zwar zu dem Zwecke, um denselben zu einem höheren, als seinem reellen Werth zu verkaufen. Der Sachverständige kann sich demnach damit begnügen, die Gegenwart des fremden Farbstoffes nachzuweisen, ohne auf die Bestimmung seiner Menge Gewicht zu legen. Vergleichende Versuche mit Wein, welchem man verschiedene und bekannte Fuchsinmengen zugesetzt hat, sind übrigens das einzige Mittel, welches wir besitzen, um annähernd den Grad der Verfälschung feststellen zu können. Aber selbst wenn wir eine exacte quantitative Methode zur Verfügung hätten, würde ich mich im Falle einer Expertise, der quantitativen Bestimmung des Fuchsins enthalten. Bei toxicologischen Untersuchungen handelt es sich in erster Beziehung darum, die Gegenwart eines Giftes, und nicht seine Mengen, nachzuweisen. Die criminelle Absicht geht aus dem Zusatze einer Substanz, welche man als giftig kennt, hervor, ohne dass es hierbei nöthig wäre, die Menge des einem Nahrungsmittel zugesetzten Giftstoffes festzustellen, selbst in den Fällen, in welchen uns die analytischen Methoden eine quantitative Bestimmung gestatten.

Stellt man dem Sachverständigen die Frage, ob die in einem Weine constatirten Fuchsinspuren von einem directen Zusatze herrühren oder ob sie vom Lagern auf alten Fässern herstammen, welche früher fuchsinirten Wein enthielten, so ist es sehr schwer, in entscheidender Weise zu antworten. Hat man durch die chemische Analyse einen Wasserzusatz nicht nachgewiesen, so ist es wahrscheinlich, dass die gefundenen Fuchsinspuren nicht von einem absichtlichen Zusatze herrühren, da der hauptsächlichste Grund des Färbens wegfällt. Hat man im Gegentheil einen beträchtlichen Wasserzusatz aufgedeckt, so ist der Verkäufer wegen der Anwesenheit des Fuchsins zur Rechenschaft zu ziehen.

344. — **Aufsuchung des Indigo's.**[1]) — Der Indigocarmin

[1]) Wir entnehmen die zur Aufsuchung des Indigo's und der anderen vegetabilischen Farbstoffe angewendeten Methoden der schon mehrfach angeführten Arbeit von Pasteur, Balard und Würtz.

wird häufig zur Weinverfälschung angewendet und zwar entweder allein gebraucht, oder dient mit anderen Farbstoffen vermischt zur Darstellung gewisser „Weincolorants". Es ist demnach nöthig, die Möglichkeit seiner Anwesenheit in verdächtigen Weinen zu berücksichtigen und nach Pasteur, Balard und Würtz auf Indigo zu prüfen.

In zwei kleine Bechergläser giesst man den zu untersuchenden Wein und einen reinen Wein, welchem man auf 50 Cc. $^1/_{10}$ Milligr. (demnach 2 Milligr. pro Liter) Indigo zugesetzt hat, welche Menge die natürliche Farbe des Weines nur sehr wenig ändert. Nachdem man in jedes Glas ein 5 Quadratcentimeter grosses, mit essigsaurer Thonerde gebeiztes Stück weisser Wolle getaucht hat, erhitzt man während 15 bis 20 Minuten bis beinahe zum Kochen. Die Wolle saugt fast die Gesammtmenge des Indigofarbstoffes auf und die beiden Wollstücke zeigen nach dem Auswaschen und Trocknen das eine den Farbstoff des Weines, das andere eine deutlich blaue Färbung, welche, in Folge der gleichzeitigen Anwesenheit des Weinfarbstoffs, etwas in's Röthliche spielt.

Man kann dem auf Indigo zu prüfenden Wein auch ein wenig schwefelsaures Kali zusetzen und dann mittelst Chlorbaryum fällen. Der ausgefällte schwefelsaure Baryt zeigt nach dem Auswaschen eine starke blaue Färbung, während er durch reinen Wein kaum merklich gefärbt wird. Der auf einer so wenig angreifbaren Substanz, wie es der schwefelsaure Baryt ist, niedergeschlagene Indigo kann nun der Prüfung mit verschiedenen Reagentien unterzogen werden, um seine wirkliche Natur festzustellen.

345. — **Aufsuchung der Cochenille.** — Die Anwendung des Cochenillefarbstoffs begleitet häufig die des Indigo's und die Anwesenheit einer beträchtlichen Menge Indigo macht die des Cochenillelackes mehr als wahrscheinlich.

Der Farbstoff der Cochenille wiedersteht in der Kälte der Einwirkung des unterschwefligsauren Natrons wird aber in der Hitze schnell zerstört. Nach Pasteur, Balard und Würtz kann man diese Eigenschaft zu seiner Auffindung im Weine benutzen. In zwei Probirröhrchen von gleichem Durchmesser füllt man einige Cc. Cochenille[1])

[1]) Es genügt, 4 Gr. ammoniakalische Cochenille mit einem Liter Wasser auszuwaschen, um eine Flüssigkeit zu erhalten, welche ebenso intensiv gefärbt ist, wie der Wein. Ein Theil dieser Lösung, mit 14 bis 15 Theilen Wein vermischt, bildet ein zum Nachweiss der Cochenille sehr geeignetes Gemisch. Mit Borax behandelt, wird dieses Gemisch violett und zeigt eine höchst charakteristische Nuance, während der natürliche Wein die bläulichgrüne Färbung annimmt, welche ihm die schwachen Alkalien verleihen.

haltigen und einige Cc. reinen Wein, welche ungefähr gleiche Farbenintensität zeigen. Der Zusatz einiger Tropfen unterschwefligsauren Natrons bewirkt ein allmäliges Erbleichen des reinen Weines, während dasselbe den Cochenille haltigen nicht entfärbt. Beginnt man zu kochen, so tritt das Gegentheil ein, die Cochenille entfärbt sich augenblicklich und vollständig, während der Farbstoff des reinen Weines nur ganz langsam entfärbt wird. Diese Reactionen sind ganz zuverlässig, sobald der Wein schon eine etwas beträchtliche Menge von Cochenille enthält. Ist dieselbe dagegen sehr gering, so ist folgendes Verfahren vorzuziehen.

Wie zum Nachweiss des Fuchsins fällt man den Farbstoff des Weines durch Zusatz eines gleichen Volumens Barytwasser, filtrirt und setzt Essigsäure zu. Färbt sich die Lösung rosa, so kann man es mit Fuchsin oder Cochenille zu thun haben. Der Zusatz einiger Tropfen unterschwefligsauren Natrons genügt zu deren Unterscheidung. Die Färbung verschwindet sofort, wenn sie von Fuchsin herrührte; dagegen nur ganz allmälig, wenn sie durch Cochenille bedingt wurde. Man kann übrigens durch Kochen der rosarothen Flüssigkeit mit einem Stück, mit essigsaurer Thonerde gebeizten Wolle, den Farbstoff fixiren und mit dem Stoffe die zur Erkennung der Cochenille angewendeten Reactionen vornehmen.

346. — **Campeche.** — Thonerdenatron gestattet die Gegenwart des Campechefarbstoffes im Wein sehr nett zu erkennen, wenn derselbe nicht zu geringe Mengen enthält. Wenn man nämlich etwas Thonerdenatron, das den natürlichen Farbstoff des Weines nicht verändert, zu einem Wein setzt, der wenigstens $^1/_8$ Volum Lösung von Campecheextract enthält, so nimmt derselbe eine intensive blauviolette Färbung an, welche noch deutlicher zu erkennen ist, wenn man den Wein mit seinem Volum Wasser verdünnt hat. Es ist in allen Fällen rathsam, vergleichsweise mit einem reinen Weine zu operiren, welcher mit dem verdächtigen eine gleiche Nuance besitzt.

347. — **Aufsuchung der vegetabilischen Farbstoffe, die denen des Weines ähnlich sind.** — Pasteur, Balard und Würtz schicken ihren Untersuchungen folgende Bemerkungen voraus, deren Wiedergabe uns nützlich erscheint:

„Wir haben schon erwähnt, dass die bis jetzt besprochenen Farbstoffe nur gemischt die wirkliche Nuance ächten Weines wiederzugeben im Stande sind. Mit denen, die wir noch zu besprechen haben, steht es anders, dieselben geben, ohne Gemisch, die Farbe des Weines und bedient man sich derselben deshalb schon lange

zur Weinfärbung. Sie ähneln dem Weinfarbstoff nicht blos durch ihre Nuance, sondern auch ihrer chemischen Natur nach und, ohne identisch zu sein, gehören sie jedenfalls dem Weinfarbstoff sehr nahestehenden chemischen Verbindungen an. Sie theilen demnach viele der Eigenschaften, welche dem Farbstoff des Weines zukommen.

Diese Farbstoffe werden sämmtlich durch Alkalien grün gefärbt und durch Barytwasser gefällt. Der mit Wein erhaltene Niederschlag ist bläulich grün, mit Hollunderbeeren und Malven dagegen schön grün, mit Attich und Heidelbeeren etwas matter. Die von den Niederschlägen abfiltrirten Flüssigkeiten sind gelblich oder grünlich gefärbt und zeigen manchmal, nach dem Sättigen des Alkalis durch Essigsäure, eine schwach rosarothe Nuance, welche aber vielleicht nur von der Auflösung einer Spur des durch's Filter gegangenen grünlichen Niederschlages herrührt. Eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron entfärbt alle genannten Farbstoffe, jedoch verschieden schnell. So wird der Farbstoff der Malve augenblicklich und vollständig, der des Hollunders und Attichs und noch mehr der des Weines nur ganz allmälig entfärbt und hinterlassen selbst nach längerer Einwirkung oft noch eine röthliche Färbung.

Die Färbekraft der verwendeten Rohstoffe, so wie sie im Handel vorkommen, ist sehr verschieden; nehmen wir die der Malve als 1 an, so ist die des Hollunders nur 0.27, die der Heidelbeere 0.17, die des Attichs 0.15. Ihr Preis differirt auch beträchtlich, so dass man, wenn man den Preis der Einheit Färbekraft der Malve auf 1 feststellt, die des Hollunders auf 1.6, die der Heidelbeere und des Attichs auf 2.2 zu stehen kommt. Es ist demnach ganz begreiflich, dass die beiden letzteren Farbstoffe nur ausnahmsweise, gewöhnlich aber der Hollunder und vor Allem die Malve, angewendet werden.

Ungeachtet ihrer grossen Aehnlichkeiten haben wir einige Unterscheidungsmerkmale dieser Farbstoffe aufgefunden, welche gestatten, dieselben unter sich zu unterscheiden und im Weine aufzufinden."

348. — **Aufsuchung des Malvenfarbstoffs.** — (Passe rose, rose trémière, mauve noire, Althaea rosea varietas nigra.) Der Farbstoff der Malve wird durch Zusatz von Alaun, besonders von Ammoniakalaun, violett gefärbt und zwar besonders intensiv, wenn man erhitzt. Diese Reaction gestattet leicht, reinen Wein

von solchem zu unterscheiden, welcher $^1/_8$ Malvenfarbstoff enthält.[1])

Zu diesem Zwecke behandelt man einige Cc. reinen und einige Cc. verdächtigen Wein mit dem 5- bis 6fachen einer gesättigten Lösung von Ammoniakalaun. Die Reaction beginnt in der Kälte, wird aber besonders deutlich, wenn man bis nahe zum Kochen erhitzt. Während der reine Wein seine dunkelziegelrothe Farbe behält, färbt sich der verfälschte violett und ist die Farbendifferenz so beträchtlich, dass man denselben deutlich von dem ersteren unterscheiden kann, selbst wenn die Menge des fremden Farbstoffs noch geringer als $^1/_8$ ist.

Der Farbstoff des Hollunders, des Attichs und der Heidelbeere verhalten sich in gleicher Weise gegenüber dem Ammoniakalaun. Tritt diese Reaction nicht ein, so kann man auf die Abwesenheit dieser vier Farbstoffe schliessen.

Die Thonerde gestattet ferner, sobald man dieselbe als Natronaluminat anwendet, diese einzelnen Farbstoffe unter sich zu unterscheiden, selbst wenn sie zusammen nur $^1/_8$ des gesammten, im Wein vorhandenen Farbstoffs ausmachen.

Setzt man zu 1 Cc. der gleichintensiv gefärbten Extracte dieser Farbstoffe 8 bis 10 Tropfen einer sehr verdünnten Lösung von Natronaluminat, jedenfalls soviel, bis die Flüssigkeit sich dunkler färbt und trübe zu werden beginnt, so bemerkt man folgende verschiedene Erscheinungen: der Malvenfarbstoff bildet einen bläulichen Niederschlag und die überstehende Flüssigkeit ist ungefärbt; der Hollunder bildet keinen Niederschlag und die überstehende Lösung ist grün gefärbt mit einem Stich in's Rothe.

Die Heidelbeere und der Attich verhalten sich in ganz gleicher Weise, nur ist die Farbe der klar gebliebenen Flüssigkeit noch weniger deutlich grün, da das Roth mehr vorherrscht, als beim Hollunder.

Diese verschiedene Einwirkung des Natronaluminates kann wenigstens zur Unterscheidung der Malve vom Hollunder dienen, wenn dieselbe auch nicht gestattet, in einem durch $^1/_8$ künstlich gefärbten Wein die übrigen Farbstoffe von einander unterscheiden zu können. Das Natronaluminat ist demnach ähnlich wie der

[1]) Diese Proportion, d. h. 1 Theil einer Lösung des Malvenfarbstoffs auf 7 Theile Wein, dessen Färbung man erhöhen will, ist nach den Untersuchungen von Pasteur, Balard und Würtz die unterste Grenze einer Fälschung, welche noch Gewinn abwirft.

Ammoniakalaun ein Klassenreagens, welches gestattet, einen reinen Wein von einem einen der drei genannten Farbstoffe enthaltenden zu unterscheiden.

Man versetzt zu diesem Zwecke 1 Cc. reinen und 1 Cc. verdächtigen Wein mit 4 Tropfen Natronaluminat, verdünnt mit 12 Cc. Wasser und beobachtet dann, dass der reine Wein seine Farbe nicht verändert, während der mit einem der drei genannten Farbstoffen versetzte eine violette Nuance annimmt, welche zwar weniger intensiv als die des reinen Weines ist, trotzdem aber leicht gestattet, den unverfälschten Wein vom reinen zu unterscheiden.

349. — **Prüfung auf Hollunder.** — Pasteur, Balard und Würtz haben im Eisenvitriol ein sehr geeignetes Mittel gefunden, den Farbstoff der Hollunderbeere von den anderen vegetabilischen Farbstoffen zu unterscheiden. Setzt man zu 1 oder 2 Cc. einer Malvenabkochung und zu 1 oder 2 Cc. einer Hollunderabkochung ein erbsengrosses Stück Eisenvitriol, so bemerkt man sofort ein Dunklerwerden beider Flüssigkeiten, aber während der Malvenfarbstoff sich dunkelviolett färbt, zeigt der Hollunderfarbstoff eine sehr deutliche blaue Färbung.

Führt man jetzt eine Oxydation aus, indem man zu beiden Flüssigkeiten eine gleiche Anzahl Tropfen Brom setzt, so werden beide Farben viel intensiver, ohne den Farbenton zu verändern. Wenn man einige Cc. eines reinen Weines in ganz gleicher Weise behandelt, so verändert sich der Farbstoff des Weines kaum merklich, der Wein wird durch Zusatz von Brom trübe, geht aber nicht in's Blaue über und die mit Wasser verdünnte Masse zeigt einen ganz deutlichen Unterschied mit Hollunder und Malve.

Diese Reaction eignet sich ganz gut zur Auffindung des Hollunders im Wein. Verfährt man hierbei, wie dies ja unbedingt nöthig ist, vergleichsweise mit einem reinen Wein, so sticht die blaue Färbung des Hollunders ganz beträchtlich von der schmutziggelblichen des Weinfarbstoffs ab, so dass eine Verwechselung gar nicht möglich ist.

350. — **Prüfung auf Attich und Heidelbeeren.** — Diese beiden Farbstoffe können vom Hollunder mit Hülfe der Eisensalze unterschieden werden. Behandelt man dieselben in ganz gleicher Weise, wie im vorhergehenden Paragraphen angegeben worden ist, so färben sie sich nach Zusatz von Brom schmutzig grüngelb, während der Hollunder, wie schon erwähnt, eine blaue Färbung annimmt.

Operirt man mit reinem Wein und mit durch Attich gefärbten, so zeigt sich auch ein zwar geringer, aber doch merklicher Unter-

schied. Verdünnt man nämlich nach der Oxydation beide Flüssigkeiten mit Wasser, so bemerkt man, dass die mit Attich gefärbte viel gesättigter an Farbstoff ist und seine Nuance viel mehr in's Grüne spielt.

Wendet man das Eisen in Form von Eisenalaun an, so constatirt man ebenfalls wichtige Unterschiede. Malvenabkochung, mit einem kleinen Krystall Eisenalaun versetzt, verliert ihre violette Färbung und geht in's Gelbe über, ohne Bildung eines Niederschlages. Hollunderabkochung bildet einen Niederschlag und grüne Färbung. Attich- und Heidelbeerabkochung geben ebenfalls einen Niederschlag, die Flüssigkeit färbt sich aber braun.

Behandelt man reinen Wein und Wein, welcher $^1/_8$ Attich- oder Heidelbeerenfarbstoff enthält, in gleicher Weise, so bildet sich in beiden Fällen ein Niederschlag und eine gelbbraune Färbung, welche aber im künstlich gefärbten Weine viel intensiver ist.

351. — **Färbeversuche mittelst Wein.** — In den vorhergehenden Paragraphen haben wir die von Pasteur, Balard und Würtz zur Aufsuchung fremder Farbstoffe im Wein angewendeten Methoden wiedergegeben. Zum Schluss wollen wir noch ein allgemeines Verfahren, welches sofort zu entscheiden gestattet, ob der Wein künstlich gefärbt ist oder nicht, anführen. Es beruht auf der verschiedenen Färbung, welche der Weinfarbstoff und andere Farbstoffe der durch verschiedene Beizmittel vorbereiteten Wollfaser verleihen.

Wenn man ungefähr während einer Stunde ein Stück durch essigsaure Thonerde oder durch ein Gemisch von Alaun und Weinstein gebeizte Wolle mit reinem Wein nahe zum Kochen erhitzt, so färbt sich dieselbe mehr oder weniger roth, welche Farbe der des Weines entspricht. Bringt man die Wolle in ein zweites Weinbad, so nimmt die Farbenintensität nicht mehr zu, da sie mit Farbstoff gesättigt ist.

Wenn der Wein aber einen fremden Farbstoff enthielt, so ist die mit Weinfarbstoff gesättigte Wolle deswegen nicht auch mit dem fremden Farbstoff gesättigt, und wenn sie in ein zweites oder drittes Weinbad gebracht wird, so nimmt sie immer noch neue Mengen von Farbstoff auf, so dass schliesslich die Wolle im Verhältniss zum Weinfarbstoff grössere Mengen fremden Farbstoff enthält, als dies im Weine selbst der Fall ist. Diese Concentration gestattet dann natürlich ein leichteres Erkennen des zugesetzten Farbmaterials. Es kann in gewissen Fällen sogar von der Wolle losgelöst und dann der Einwirkung der Reagentien ausgesetzt

werden. Eine mit Indigo gefärbte Wolle geht, sobald man dieselbe mit Ammoniak behandelt, in Grün über und färbt die Flüssigkeit blau. Oxydations- und Reductionsmittel entfärben die Lösung sofort. Die durch reinen Wein gefärbte Wolle geht mit Ammoniak auch in grün über, die Lösung aber färbt sich nicht.

Durch Auswahl verschiedener Beizmittel kann man verschiedene Färbungen erzielen. Bei der Prüfung auf Indigo, Fuchsin, Cochenille ist es rathsam, Alaunbeizmittel, bei der auf Malve, Hollunder dagegen Zinnsalze anzuwenden. Die Empfindlichkeit der auf die Wollfärbung basirten Reaction ist für Indigo, Fuchsin und Cochenille ganz bedeutend, für Malve, Hollunder und analoge Farbstoffe viel geringer.

Es ist unmöglich, für jeden einzelnen Fall bestimmte Färbungen anzugeben, man muss stets vergleichsweise mit reinem Weine operiren, um so mehr, als dieselben z. B. für die Zinnbeizen veränderlich sind, je nachdem man mit Zinnsalz und Weinstein oder mit Zinnsalz und verdünnter Schwefelsäure arbeitet.

352. — **Bestimmung der übrigen Bestandtheile des Weines.** — In den vorhergehenden Paragraphen haben wir den Alkohol-, Extract-, Gesammtsäure- und Aschengehalt und die Farbstoffe zu bestimmen gelehrt. Dies genügt in den allermeisten Fällen, um sich über die Echtheit eines Weines aussprechen zu können.

Wie man weiss, ist der Wein ein höchst complicirtes Produkt, dessen Natur uns vor Allem durch die höchst bemerkenswerthen Untersuchungen Pasteur's aufgedeckt worden ist. Wir müssen bezüglich der Bestimmung einzelner, seltener Bestandtheile auf die Originalarbeit Pasteur's verweisen.

Die Proteïnsubstanzen, den Gummi, den Zucker, die Essigsäure bestimmt man, wie dies bei der Bieranalyse beschrieben worden ist; hier wollen wir nur noch die Methoden zur Bestimmung des Glycerins, der Bernsteinsäure, Weinsteinsäure, Aepfelsäure, des Tannins und Weinsteins besprechen.

353. — **Bestimmung des Glycerins.** — Um das von Pasteur im Weine aufgefundene Glycerin ($C_6 H_8 O_6$) nachzuweisen, verfährt man in folgender Weise: ½ Liter Wein wird durch Kalk gesättigt, filtrirt und der Niederschlag mit einem Gemische von 100 Theilen 90° Alkohol und 150 Theilen reinen Aether behandelt. Der sehr voluminöse Niederschlag wird durch Decantation getrennt und die Flüssigkeit auf dem Wasserbade bei sehr niederer Temperatur eingedampft. Der zurückbleibende ölige Rückstand besteht aus

Glycerin und ganz geringen Mengen freier Säuren des Weines, welche in Alkohol und Aether löslich sind; mit Goldchlorid behandelt, giebt der Rückstand den dem Glycerin eigenthümlichen dunkelpurpurrothen Niederschlag. Will man das erhaltene Glycerin noch weiter reinigen, so nimmt man nochmals mit dem Alkohol-Aethergemische auf, sättigt genau mit Kalk und wiederholt das oben angegebene Verfahren. Das jetzt erhaltene Glycerin ist rein, abgesehen von einer Spur Farbstoff, wenn man Rothwein angewendet hat. Nach Pasteur wechselt der Glyceringehalt der Weine von 4 bis 8 Gr. per Liter, die feinen Gewächse sind besonders reich daran.

354. — **Bestimmung der Weinsteinsäure und der weinsteinsauren Salze.** — (Nach Berthelot.) — 10 Cc. Wein vermischt man mit 75 Cc. eines aus gleichen Theilen Aether und Alkohol bestehenden Gemisches, schüttelt in einem gutverschlossenen Glase energisch durch einander und lässt während 24 Stunden stehen. Das doppeltweinsteinsaure Kali scheidet sich aus, während die freien Säuren in Lösung geblieben sind. Man filtrirt den Rückstand ab, wäscht mit 15 Cc. des Alkohol-Aethergemisches aus, löst in Wasser auf, titrirt die Säure durch Kalkwasser und notirt das erhaltene Resultat.

Hierauf misst man nochmals 10 Cc. Wein ab, sättigt dieselben durch Aetzkali, setzt noch 40 Cc. Wein zu und verwendet 10 Cc. dieses Gemisches zur Analyse, indem man dieselben mit 50 Cc. des Alkohol-Aethergemisches versetzt und wie oben verfährt. Die Weinsteinsäure des erhaltenen Niederschlages wird ebenfalls durch Titriren festgestellt.

Es können hierbei zwei Fälle eintreten: entweder geben beide Versuche dieselben Resultate, nun so schliesst man, dass alle Weinsteinsäure als Doppeltartrat vorhanden ist, oder der zweite Versuch zeigt mehr Säure an, als der erste. Dies beweist, dass der Wein freie Säure enthält und zwar so viel, als der Differenz zwischen beiden Bestimmungen entspricht.

Bei Ausführungen dieser Bestimmungen muss man eine geringe Correction anwenden, nämlich dem in beiden Fällen erhaltenen Gewichte der Weinsteinsäure 0.002 Gr. zufügen, welche Menge der Löslichkeit des weinsteinsauren Kali's im Aether-Alkohol entspricht.

355. — **Bestimmung der Bernsteinsäure.** — $C_8 . H_3 . O_5 . 3HO$. — Diese Säure ist von Pasteur im Wein aufgefunden worden und beträgt ihre Menge ungefähr 2 % des durch die Gährung umgesetzten Zuckers.

Will man dieselbe im Weine nachweisen, so verdampft man ein Liter Wein zur Syrupconsistenz, schüttelt den Rückstand mit absolutem Aether und filtrirt. Lässt man diese Flüssigkeit in einem vor Staub geschützten Raume an der Luft verdunsten, so scheiden sich bald kleine Krystalle von Bernsteinsäure aus, welche man mit Aether abwäscht, in Wasser auflöst und mit einer auf reine Bernsteinsäure gestellten Natronlauge titrirt. Man kann sich ferner von der Reinheit der erhaltenen Krystalle überzeugen, indem man Chlorbaryum zusetzt. Hat man es mit Bernsteinsäure zu thun, so scheidet sich in Essigsäure und Salpetersäure löslicher, in Ammoniak und Alkohol unlöslicher und in Wasser wenig löslicher bernsteinsaurer Baryt aus.

356. — **Bestimmung der Aepfelsäure.** — Wenn man die von Pasteur im Wein nachgewiesene Aepfelsäure bestimmen will, so dampft man ein halbes Liter auf 50 Cc. ein, setzt ein gleiches Volum Alkohol von 90° zu und überlässt der Ruhe. Man giesst die überstehende Flüssigkeit von der ausgeschiedenen Weinsteinsäure, den weinsteinsauren und Kalksalzen ab und sättigt die Flüssigkeit mittelst Kalkwassers, welches die Aepfelsäure mit einem Ueberschuss des Reagens ausfällt. Der Niederschlag wird abfiltrirt, in mit dem 10fachen Volumen Wasser verdünnter Salpetersäure aufgelöst und die Lösung zum Krystallisiren hingestellt. Die erhaltenen Krystalle sind $CaO. HO. C_8 H_4 O_8. 8 HO$, dessen Gewicht mit 0.6044 multiplicirt, das der Aepfelsäure ergiebt. Man kann auch nach § 243 verfahren.

357. — **Aufsuchung und Bestimmung des Tannins.** — Die Bestimmung des Tannins im Wein kann nur annähernd geschehen, sie bietet übrigens wenig Interesse dar. Zu dem zu analysirenden Wein setzt man eine sehr verdünnte Lösung von essigsaurem Eisen oder, wenn derselbe essigsaures Kali enthält, eine verdünnte Lösung von Eisenchlorid zu, bis die durch das Reagens bewirkte Farbenveränderung nicht mehr zunimmt. Den Titer der Eisenlösung hat man vorher mit Hülfe einer, ein bekanntes Gewicht enthaltenden Tanninlösung festgestellt und verfährt bei der Ausführung der Analyse vergleichsweise.

Da das Tannin, wie der Traubenzucker eine alkalische Kupferlösung reducirt (3.7 Gr. Tannin = 5.0 Gr. Glucose) und eine Schicht Knochenkohle einer verdünnten Lösung sämmtliches Tannin entzieht, so hat man vorgeschlagen, das Tannin dadurch zu bestimmen, dass man die Kupfermengen wägt, welche der Wein vor und nach dem Behandeln mit Knochenkohle ausgefällt hat. Diese Methode

kann deshalb keine ganz zuverlässigen Resultate geben, weil der Wein ausser Zucker und Tannin andere die Kupferlösung reducirende und von der Knochenkohle zurückgehaltene Substanzen enthält.

358. — **Aufsuchung der dem Weine zugesetzten Weinsteinsäure.** — Der Zusatz von Weinsteinsäure zum Wein wird selten vorgenommen; man kann denselben folgendermassen nachweisen: 10 Cc. verdächtigen Wein versetzt man mit 20 Cc. einer bei 15° gesättigten Chlorkaliumlösung und rührt das Gemisch während 8 bis 10 Minuten mit Hülfe eines Glasstabes um. Der ausgeschiedene weisse, krystallinische Niederschlag von doppeltweinsteinsaurem Kali wird abfiltrirt, in einer möglichst geringen Menge heissen Wassers aufgelöst und mit Kalkwasser versetzt, wodurch in Chlorammonium löslicher weinsteinsaurer Kalk ausgefällt wird. Verfährt man in gleicher Weise mit einem Weine, welcher im natürlichen Zustande freie Weinsteinsäure enthält, so findet die Ausscheidung erst nach einigen Stunden statt. Dieses von Lassaigne angegebene Verfahren gestattet, den Zusatz von $\frac{1}{600}$ Weinsteinsäure zu entdecken.

359. — **Aufsuchung der freien Mineralsäuren.** — Die Anwesenheit der Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure constatirt man nach Mohr in folgender Weise: Zu einer sehr verdünnten, mit einigen Tropfen eines Sulphocyanürs versetzten Lösung von saurem essigsaurem Eisen (liquor ferracetici) setzt man tropfenweise den verdächtigen Wein zu. Enthält derselbe eine Mineralsäure, so bildet sich sofort eine dunkelrothe Färbung, während die organischen Säuren: Weinsteinsäure, Citronensäure, Essigsäure ohne Einwirkung auf das Sulphocyanür sind.

360. — **Aufsuchung von Alaun.** — Der Zusatz von Alaun zum Wein erhöht die Farbenintensität desselben, demnach trifft man diese Verfälschung ziemlich häufig an. Ihre Aufdeckung hat keine Schwierigkeit. 50 bis 60 Cc. Wein werden mit essigsaurem Blei gefällt, filtrirt, zum Ausfällen des Bleiüberschusses mit Schwefelwasserstoff behandelt und das Filtrat vom Schwefelblei mit Ammoniak versetzt. Enthält der Wein Alaun, so bildet sich ein mehr oder weniger voluminöser Niederschlag. Die Thonerdespuren, welche der Wein im natürlichen Zustande enthält, können zu Irrthümern nicht Veranlassung geben. Ist der Niederschlag nur irgendwie beträchtlich, so kann man auf einen Alaunzusatz schliessen.

361. — Aufsuchung des Eisenvitriols. — Der Zusatz von Eisenvitriol wird dadurch nachgewiesen, dass man die Schwefelsäure mit Hülfe des Chlorbaryums und im Filtrat das Eisen mittelst Blutlaugensalz oder Schwefelcyankalium sucht.

III. Analyse des Mostes, der Bierwürze. — Melasse.

362. — Allgemeine Bemerkung. — In den vorhergehenden Paragraphen findet man alle zur Analyse der auf Weinfabrikation, Bierbrauerei und Brennerei bezüglichen Produkte nöthigen Methoden. Dieselben können, was die Bestimmung des Zuckers, des Alkohols, der Essigsäure, der stickstoffhaltigen Verbindungen, des Gummis und Dextrins anbelangt, auch auf die Würze, den Most u. s. w. angewendet werden. Es würde nur eine unnöthige Wiederholung schon besprochener Methoden sein, wollte ich deren Anwendung auf diese Produkte ausführlich beschreiben. In einzelnen speciellen Fällen wird es dem Leser ein Leichtes sein, die durch die Natur des einen oder anderen Untersuchungsobjectes bedingten Modificationen ausfindig zu machen.

IV. Analyse des Essigs. — Verfälschung.

363. — Bestimmung der Essigsäure. — Man kann die Bestimmung der Essigsäure im Essig nach einer der beschriebenen Methoden ausführen, gewöhnlich aber genügt das von Reveil und Salleron angegebene Verfahren. Uebrigens wird dasselbe von der Steuerbehörde von Paris und mehrerer anderer grösserer Städte angewendet und fast alle Käufe werden auf die Reveil- und Salleron'sche Methode basirt.

364. — Beschreibung des Acetimeters. — Der Acetimeter von Reveil und Salleron besteht aus folgenden Apparaten:

1. Eine an einer Seite zugeschmolzene Glasröhre (Fig. 41), welche am unteren Theile eine Marke o trägt, über welcher das Wort „Essig" eingravirt ist, um die anzuwendende Essigmenge anzuzeigen. Dieser ersten Marke folgen die Theilungen 1, 2, 3 u. s. w., welche die Stärke des Essigs anzeigen.

2. Ein kleines, an einem Stück Fischbein befestigtes Schwämmchen, mit Hülfe dessen man die innere Wand der Röhre nach jedem Versuche auswischen kann.

3. Eine Pipette (Fig. 42), welche eine einzige Marke, 4 Cc., trägt und welche zum Abmessen des zu prüfenden Essigs dient.

4. Eine Flasche mit einer zum Titriren des Essigs bestimmten Flüssigkeit.

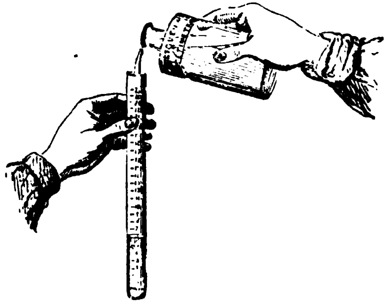


Fig. 41.

365. — Gebrauch des Instrumentes. — Man füllt die Pipette durch Saugen mit dem zu untersuchenden Essig, schliesst mit dem Finger und lässt dann durch langsames Aufheben desselben den überschüssigen Essig bis zur Marke 4 abtropfen. Das so abgemessene Essigvolum lässt man in die Proberöhre fliessen, ohne den letzten am Aussflusse haftenden Tropfen zu berücksichtigen und dasselbe wird dann, hat man genau gearbeitet, gerade bis an die Marke o gehen. Jetzt giesst man auf den Essig etwas von der Titrirflüssigkeit, wodurch das Gemisch sofort roth gefärbt wird und zwar um so intensiver, je mehr man von der Flüssigkeit zusetzt. Nach jedesmaligem Zusatze verschliesst man die Röhre mit dem Finger und mischt durch mehrmaliges Umkehren der Röhre gut durcheinander, wobei man selbstverständlich jeden Verlust vermeiden muss. Nach wiederholtem Zusatze erreicht man einen Punkt, wo die Flüssigkeit ihre zwiebelrothe Farbe plötzlich verändert und in weinroth, rothviolett übergeht, was als ein Zeichen der vollständigen Sättigung der Säure anzusehen ist. Würde man jetzt noch mehr zusetzen, so würde die weinrothe Farbe in violett und schliesslich in blau übergehen, welche Farbe man jedoch niemals erreichen darf. Nach der Sättigung liest man den Theilstrich ab, welcher dem Flüssigkeitsniveau entspricht; es drückt derselbe direct den Essigsäuregehalt des Essigs in Volumprocenten aus. So bedeutet z. B. die Theilung 8, dass ein Hectoliter Essig 8 Liter reine Essigsäure enthält. Wir verstehen hierbei unter

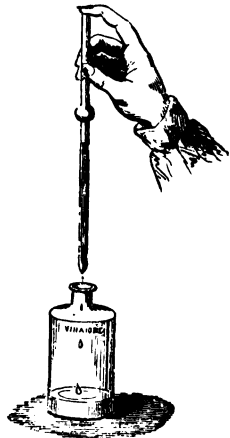


Fig. 42.

reiner Essigsäure das krystallisirte Monohydrat $C_4H_3O_3.HO$, d. h. das Maximum der möglichen Concentration.

Der Acetimeter von Reveil und Salleron geht gewöhnlich nur bis 25° und kann demnach nicht zur Prüfung eines Essigs dienen, welcher über 25 Volumprocente Essigsäure enthält. Setzt man demnach voraus, dass man es mit einer sehr concentrirten Flüssigkeit zu thun hat, so muss man dieselbe mit 2, 3 oder 4 Theilen Wasser verdünnen und das durch den Acetimeter erhaltene Resultat mit 2, 3 oder 4 multipliciren.

366. — **Zusammensetzung und Titrirung der acetimetrischen Probeflüssigkeit.** — Man bereitet dieselbe, indem man borsaures Natron (Borax) in Wasser auflöst und mit Lackmustinktur blau färbt, wobei die Concentration so zu wählen ist, dass 20 Cc. genau 4 Cc. der Gay-Lussac'schen alcalimetrischen Probeflüssigkeit entsprechen (100 Gr. concentrirte Schwefelsäure von 1,8427 per 1 Liter).

45 Gr. Borax werden in einem Liter Wasser unter Erwärmen aufgelöst, einige Lackmusstücke und, um das Reagens alkalisch zu machen, eine kleine Menge Aetznatron zugesetzt. Man verfährt in folgender Weise, um die richtige Menge Natron zu treffen: 4 Cc. der Gay-Lussac'schen Flüssigkeit giesst man in den Acetimeter und setzt jetzt von der Boraxlösung zu, als wenn es sich um Ausführung einer Essigprüfung handelte. Die rothviolette Färbung muss eintreten, sobald das Niveau zwischen dem 12. und 13. Theilstrich (Marke: 20 Cc.) steht. Wenn man mehr zusetzen muss, um die Neutralisation zu erreichen, so ist die Lösung nicht alkalisch genug und man hilft durch einen geringen Zusatz von Natron nach; im entgegengesetzten Falle, d. h. wenn die Neutralisation eintritt, bevor man die Marke 20 erreicht hat, so ist die Flüssigkeit zu concentrirt und man muss verdünnen. Man begnügt sich erst, sobald die Sättigung genau dann eintritt, wenn das Niveau die Marke 20 erreicht.

367. — **Verfälschung des Essigs.** — Der Acetimeter kann nur dazu dienen, den Essigsäuregehalt eines reinen, unverfälschten Essigs zu bestimmen, da aber der Essig häufig mit anderen Säuren verfälscht ist, so muss man mit Hülfe einiger einfacher Reactionen auf diese Verfälschungen prüfen.

1. Ein guter Weinessig (z. B. von Orléans) lässt nach dem Abdampfen 2 % festen Rückstand; man wägt demnach 100 Gr. Essig ab, dampft in einer Schale zur Trockne und wägt. Findet man mehr als 2 Gr., so liegt die Verfälschung mit einem aus

Obstwein (Cidre) bereiteten Essig, oder der Zusatz von Weinstein, Kochsalz, schwefelsaures Natron u. s. w. nahe. Beträgt der Rückstand dagegen weniger als 2 Gr., so ist eine Versetzung mit Wasser und nachheriges Ansäuern mit künstlichem Essig sehr wahrscheinlich.

2. Enthält der Essig freie Schwefelsäure, so deckt man diese Verfälschung leicht dadurch auf, dass man Chlorbaryum zusetzt. Reiner Weinessig giebt nur eine ganz schwache Trübung, während der mit Schwefelsäure versetzte einen starken Niederschlag von schwefelsaurem Baryt bildet. Es bezieht sich das natürlich nicht auf Essig, welcher mit gegypstem Wein oder auf künstlichem Essig, welcher mit gypshaltigem Wasser bereitet wurde.

Will man in derartigen, durch Verdünnung der Essigsäure mit Wasser oder durch Säuerung des Alkohols (Schnellessigfabrikation) erhaltenen Produkte die freie Schwefelsäure aufsuchen, so kocht man den Essig mit einer kleinen Menge Stärkemehl und setzt nach viertelstündigem Erhitzen einen Tropfen Jodlösung zu. War der Essig rein, so wird die Stärke gebläut, enthält derselbe freie Schwefelsäure, so tritt diese Reaction nicht ein.

3. Reiner Essig darf Silberlösung nicht fällen, salzsäurehaltiger bewirkt dagegen einen starken Niederschlag.

4. Die Anwesenheit freier Weinsteinsäure ergiebt sich durch einen Zusatz einer gesättigten Chlorbaryumlösung zu erkennen, welche mit der freien Weinsteinsäure einen Niederschlag bildet.

V. Untersuchung der Pflanzenöle.

368. — Bereitung des Reagens von Roth. — In einen mit einer Entwickelungs- und einer Sicherheitsröhre versehenen Ballon bringt man 2- bis 300 Gr. schwere Eisenstücke, ferner Wasser, bis die Sicherheitsröhre ungefähr 5 Mm. hoch bedeckt ist und giesst schliesslich eine kleine Menge concentrirter Salpetersäure zu, welche das Eisen unter Entwickelung von Untersalpetersäure langsam auflöst. Das entweichende Gas wird in Schwefelsäure von 46° B. geleitet. Sobald die Entwickelung nachlässt, setzt man nochmals Salpetersäure zu und wenn dieselbe zu stark wird, so verdünnt man mit Wasser. Man muss ausdrücklich grosse Eisenstücke anwenden, weil sonst die Einwirkung zu stürmisch von Statten geht.

Nach 6 bis 8 Tagen ist die Schwefelsäure vollständig gesättigt

und hat eine schöne grünlichblaue Färbung angenommen; es ist dies das von Roth zur Prüfung der Oele angewendete Reagens.[1])

369. — **Anwendung des Reagens von Roth.** — Ungefähr 9 Gr. Oel werden mit 7 Gr. der mit Untersalpetersäure gesättigten Schwefelsäure während einer Minute mittelst eines Glasstabes innig gemischt und dann der vollkommenen Ruhe überlassen.

370. — **Princip der Methode.** — In einer ersten, von der Société industrielle zu Mühlhausen preisgekrönten Arbeit hat Roth die höchst charakteristischen Farbenveränderungen beschrieben, welche die Oele unter Einwirkung seiner Probeflüssigkeit erleiden. Seitdem hat er neue Untersuchungen vorgenommen, welche sich auf die partielle oder totale Festwerthung des Oleïn's der nicht trocknenden Oele beziehen. Diese Erscheinung gestattet ihm, die nicht trocknenden Oele nach dem Grade ihrer Oxydirbarkeit zu classificiren, die, wie wir gleich sehen werden, in einiger Beziehung zu ihrer Erstarrung steht.

Das Olivenöl z. B., welches von allen nicht trocknenden Oelen dasjenige ist, welches sich am langsamsten oxydirt, erstarrt am leichtesten. Da dasselbe aber, je nach seiner Bereitung, mehr oder weniger rein ist, so findet diese Erstarrung auch verschieden schnell statt. Während z. B. reines Speiseöl im Winter nach 20 bis 30 Minuten, im Sommer nach $^3/_4$ Stunden fest wird, so erstarrt das Olivenbrennöl erst nach einigen Stunden.

Die vom reinen Speiseöl gelieferte feste Masse ist weiss, die des Brennöls grünlichgelb. Das Vermischen des Oels und der Probeflüssigkeit nimmt man am Besten in einem conisch zugespitzten Glase vor, indem man die Masse während einer Minute mit Hülfe eines Glasstabes energisch umrührt und dann ruhig stehen lässt, ohne denselben herauszuziehen. In beiden Fällen erstarrt die Masse, indem sie sich zusammenzieht und bildet einen festen Kegel, der nicht mehr am Glase, aber so fest am Glasstabe haftet, dass man die ganze Masse herausheben kann. Die vom Olivenbrennöl gelieferte Masse ist viel weniger hart, als die des Speiseöls, welche man so stark gegen die Wand des Glases schlagen kann, dass letzteres erklingt, was man mit dem ersteren nicht thun kann.

[1]) Es sind zur Untersuchung der Oele zahlreiche Methoden vorgeschlagen worden, wir werden uns jedoch auf die ausführliche Beschreibung des Verfahrens von Roth beschränken, welches an Empfindlichkeit alle bis jetzt empfohlenen Methoden übertrifft.

Das Erdnuss- und Sesamöl sind leichter oxydirbar als Olivenöl, erstarren aber weniger schnell. Das Erdnussöl bleibt im Sommer flüssig und wird nur nach etwa 12 Tagen ein wenig fester als Schweinefett; im Winter, je nachdem die Temperatur mehr oder weniger niedrig ist, wird es eine halbe oder eine Stunde später fest als Olivenöl und während letzteres weiss bleibt, färbt sich das erstarrte, gelbliche Erdnussöl nach und nach bräunlich.

Das Sesamöl wird nie fest, nach längerer Zeit wird es dickflüssiger und hellroth, während es zu Anfang der Reaction eine blutrothe Färbung besass.

Das Rüböl erstarrt langsamer als alle vorhergehenden; im Sommer wird es niemals fest, nur der am Boden befindliche Theil wird nach längerer Zeit etwas consistenter; das Rüböl färbt sich unter Einwirkung des Reagens von Roth dunkelroth.

Die Gemische verschiedener Oele können demnach leicht unterschieden werden. Ein Zusatz von Erdnussöl zu Olivenöl verzögert das Erstarren des letzteren und wenn der Zusatz 10 % erreicht, so nimmt dasselbe nur eine dickliche Beschaffenheit an, ohne zu erstarren. Ein Gemisch von Olivenöl und Sesam- und Baumwollensamenöl erstarrt noch langsamer, die oberen Schichten des Oeles bleiben immer flüssig, während die unteren einen dem Margarin ähnlichen, deutlich dunkelrothbraun gefärbten Niederschlag bilden, der jedoch nicht mehr als $^1/_4$ der ganzen Masse ausmacht.

Einen Zusatz von ungefähr 3 % Erdnussöl erkennt man erst nach einiger Zeit; die festgewordene, weisse Masse wird nach und nach gelb und schliesslich, gewöhnlich nach zwei Wochen, vollkommen braun. Steigert man die Menge bis auf 5 und 10 %, so treten die schon beschriebenen Erscheinungen ein. Wenn ich besonders auf die Erkennung des Erdnussöles Gewicht lege, so liegt dies daran, dass der Zusatz desselben zum Olivenöle unter allen Verfälschungen die am schwersten zu erkennende ist und mit den gewöhnlichen Reagentien uns vollständig entgeht.

Wir dürfen hierbei übrigens nicht übersehen, dass es sich bei der Untersuchung der Handelsprodukte nicht um die Aufsuchung geringer Mengen handelt, sondern dass man nach Roth, im Handel gewöhnlich, wenigstens $^1/_3$ oder $^1/_4$ fremdes Oel zusetzt. Wenn demnach sein Verfahren gestattet, $^1/_{20}$, in manchen Fällen selbst $^1/_{33}$ eines fremden Oeles zu entdecken, so ist seine Methode mehr als ausreichend, da eine Verfälschung unter $^1/_{20}$ keinen Gewinn mehr abwirft. Wollte man z. B. 10 % Arachidöl (100 Fr. für 100 Kilogr.) zu Olivenbrennöl (120 Fr. für 100 Kilogr.) setzen, so würde der

Gewinn dieser Fälschung nicht einmal einen Franken betragen. In den gewöhnlichen Fällen mischt man 2 Fässer oder 3 Fässer Olivenöl mit 1 Fass Erdnussöl, oder man mischt zu gleichen Theilen, wenn man nicht gar vorzieht, das Arachidöl für Olivenöl zu verkaufen.

371. — **Anwendung der Roth'schen Methode.** — a) Reine Oele. — Temperatur 5°. — 1) Olivenspeiseöl. — Wird nach 10 Minuten fest, kann nach einer Stunde aus dem Glase gehoben werden. Harte, grünlichweisse Masse vollständig weiss nach 24 Stunden. — 2) Olivenbrennöl. — Wird nach 15 Minuten fest, kann erst nach 1 Stunde 15 Minuten aus dem Glase gehoben werden, gelbe viel weniger harte Masse als 1. — 3) Arachidbrennöl. — 4) Oelsäure, Oleïn. — Nach 1 Stunde 15 Minuten fest, kann nach 2 Stunden aus dem Glase gehoben werden. Weniger fest als 1 und 2, viel fester als die folgenden Nummern.

5) Rüböl. — Wird halbfest. — 6) Baumwollensamenöl. — Fest wie Schweinefett, beginnt aber erst nach $^{5}/_{4}$ Stunden dicklich zu werden. — 7) Sesamöl. — Bleibt weich wie Honig.

Die unter 5, 6 und 7 bezeichneten Oele können nicht aus dem Glase gehoben werden, nach 24 Stunden ist ihre Consistenz dieselbe geblieben.

Temperatur 24°. — 8) Olivenöl. — Wird nach 7 Stunden vollkommen fest und besitzt am folgenden Tage seine gewöhnliche Härte.

b) — Gemische zu 10 %. — Temperatur 5°. — Nach einer Stunde sind sie noch flüssig und beginnen erst nach $^{5}/_{4}$ Stunden dicklich zu werden.

9) 9 Theile Olivenöl und 1 Theil Arachidöl. — Wird fester als das folgende Gemisch.

10) 9 Theile Olivenöl und 1 Theil Baumwollensamenöl. — Halbfeste Consistenz, aber fester als das folgende Gemisch. Die Masse kann nicht mehr aus dem Glase gehoben werden.

11) 9 Theile Olivenöl und 1 Theil Sesamöl. — Nach $^{5}/_{4}$ Stunden beginnt die Masse dicklicher zu werden und nimmt die Consistenz des Honigs an, sie kann nicht aus dem Glase gehoben werden.

Sämmtliche Gemische haben am folgenden Tage noch dieselbe Consistenz.

c) — Gemische zu 5 %. — Temperatur 8°. —

12) 95 Theile Olivenöl und 5 Theile Arachidöl. —

Feste gelbe Masse, kann aus dem Glase gehoben werden, ohne so fest wie das unvermischte Oel zu werden.

13) 95 Theile Olivenöl und 5 Theile Baumwollensamenöl. — Wird nicht fester als Schweinefett, nimmt eine schöne curcumagelbe Farbe an, kann nicht aus dem Glase genommen werden, ist aber fester als das folgende Gemisch.

14) 95 Theile Olivenöl und 5 Theile Sesamöl. — Weiche, hellcurcumagelbe Masse.

Diese Beispiele beweisen, dass man die Oele nach der Zeitdauer classificiren kann, welche dieselben zum Erstarren brauchen und hängt dieses Festwerden mit der Oxydirbarkeit innig zusammen. Die Gemische folgen derselben Ordnung wie die reinen Oele, sie erstarren jedoch erst nach $^{5}/_{4}$ Stunden. Unter ihnen ist das aus Olivenöl und Arachidöl bestehende Gemisch das härteste, es kann aber erst nach mehreren Stunden aus dem Glase gehoben werden und selbst dann ist es viel weicher als das reine Oel.

Diese Experimente beweisen, dass man einen 5 Procent betragenden Zusatz eines fremden Oeles ebenso leicht wie einen 10procentigen erkennen kann. Diese Versuche verlangen selbstverständlich die grösste Aufmerksamkeit ferner eine gewisse Uebung von Seiten des experimentirenden Chemikers und erfordern, dass man zur Erkennung geringer Mengen Arachidöl stets vergleichende Versuche mit selbstbereiteten Gemischen vornimmt. Man muss in diesen Fällen nicht nur die Erstarrung, sondern vor Allem die Farbenveränderung der festgewordenen Produkte beobachten. Das ganz geringe Mengen Arachidöl enthaltende Olivenöl bräunt sich, während das reine Oel nach Roth's Versuchen nach 18 Monaten noch weiss ist.

372. — **Schlussfolgerungen.** — Das Reagens von Roth gestattet die Oele in zwei Klassen: erstarrende und nichterstarrende zu bringen und letztere nach den Grad ihrer Oxydirbarkeit zu ordnen. Diese Classification erstreckt sich nicht nur auf die reinen Oele, sondern auch auf deren Gemische.

Das Verfahren von Roth verdient den Vorzug gegenüber den anderen Methoden und zwar aus folgenden Gründen:

1. Es ist sowohl auf die Farbenveränderung, als auch auf das Festwerden der Oele basirt.
2. Es gestattet nicht nur die Natur der reinen Oele, sondern auch die der Gemische zu erkennen.
3. Es giebt uns Mittel in die Hand, ganz minime Mengen von betrugsmässig zugesetzten fremden Oelen zu erkennen,

unter Anwendung aproximativer Verhältnisse von Oel und Reagens.

4. Das Roth'sche Verfahren ist sehr einfach und kann mit einiger Uebung und Umsicht auch vom Nichtchemiker ausgeführt werden.

Roth führt schliesslich noch an, dass seine Methode geeignet ist, unter den Oelen des Handels dasjenige ausfindig zu machen, welches am Besten zur Türkischrothfabrikation geeignet ist. Die zu diesem Gebrauche bestimmten Oele sollen leicht Emulsion bilden und man zieht demnach diejenigen vor, welche diese Eigenschaften im hohen Grade besitzen. Nun hat es sich aber herausgestellt, dass diejenigen Oele, welche am leichtesten Emulsion bilden, am reichsten an Margarin sind und sich demnach am langsamsten oxydiren. Diese Eigenschaften besitzt das Olivenöl im hohen Grade, es ist margarinreich, oxydirt sich langsam und ist dasjenige der Oele, welches mit Hülfe des Roth'schen Reagens am schnellsten erstarrt. Ihm folgt: Arachidöl, Sesamöl und Baumwollensamenöl.

V. Kapitel.

Analyse animalischer Produkte.

Stallmist. — Feste Excremente. — Harn. — Untersuchung der Wolle. — Untersuchung der Milch, des Rahmes, der Butter und des Käses. — Verfälschung der Milch und der Produkte der Milchindustrie.

I. Abgekürzte Analyse des Stallmistes.

373. — **Probenahme.** — Wie bei allen wenig homogenen Substanzen, so ist auch die Probenahme des Stallmistes sehr wichtig und schwierig, und verfährt man dabei in folgender Weise: Handelt es sich um einen grossen Misthaufen, so lässt man mit Hülfe einer Mistgabel mit langen Zähnen die ganze Masse durchstechen und dann der Längsrichtung des Haufens nach einen senkrechten Abstich machen. Hierauf entnimmt man, auf so vielen Punkten als möglich, eine Anzahl Einzelproben, deren Gesammtgewicht wenigstens 100 Kilogr. betragen muss und deren innigem Gemische man 3 bis 4 Kilogr. entnimmt und in einem wohlverschlossenen Glas- oder Steinzeuggefäss dem Laboratorium übersendet.

374. — **Bestimmung des Wassers.** — In einer geräumigen Porcellanschale wägt man genau 1 Kilogr. frischen Dünger ab, trocknet im Trockenschranke bei 70 und 80°, zertheilt dann, mit Hülfe der Scheere, den Rückstand so gut wie möglich und wägt. 50 Gr. des unvollständig getrockneten Gemisches werden dann vollständig bei 100° getrocknet und man erfährt so die Menge des Wassergehaltes des frischen Düngers. Die Trockensubstanz wird dann gemahlen und in ein mit Glasstöpsel verschlossenes Gefäss gebracht. Das so erhaltene Pulver dient zu folgenden Bestimmungen.

375. — **Bestimmung der Asche.** — 10 Gr. werden bei niederer Temperatur im Sauerstoffstrome eingeäschert und zwar

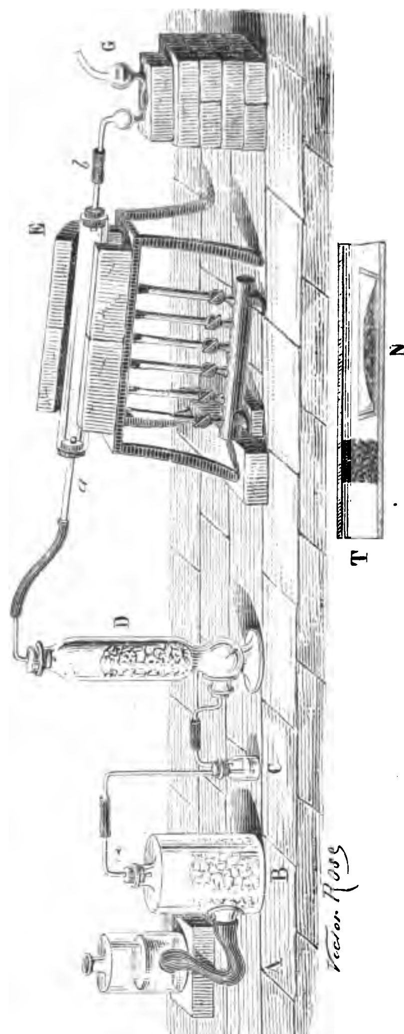


Fig. 43.

Apparat zur Einäscherung animalischer und vegetabilischer Substanzen bei niederer Temperatur.

kann man sich mit Vortheil des Fig. 43 dargestellten, schon in § 12 beschriebenen Apparates bedienen.

376. — **Bestimmung der Kohlensäure.** — 2 Gr. der Asche benutzt man zur Kohlensäurebestimmung nach § 50. Hat man die Einäscherung an der Luft vorgenommen, so muss man eine Bestimmung des nicht verbrannten Kohlenstoffs ausführen und seine Menge von der Rohasche in Abzug bringen, um den wahren Gehalt an Mineralsubstanzen feststellen zu können.

377. — **Bestimmung des organischen Stickstoffs.** — 1 Gr. Trockensubstanz verbrennt man mit Natronkalk nach § 27.

378. — **Bestimmung der salpetersauren Salze.** — 50 Gr. Trockensubstanz werden in dem Fig. 25 dargestellten Apparate ausgewaschen, concentrirt, sobald dies nöthig erscheint, und die Salpetersäure nach Schlösing (§§ 29 und 233) bestimmt.

379. — **Bestimmung des gebundenen Ammoniaks.** — Die Trockensubstanz enthält selten Ammoniak in irgend beträchtlicher Menge. Will man dasselbe bestimmen, so wählt man das in § 126 beschriebene Verfahren, dessen Zahlen vollständiges Vertrauen verdienen, da es die bei der Bineau'schen Methode (Destilliren mit Natron oder Magnesia) auftretende Fehlerquelle, welche in einer Zersetsung der stickstoffhaltigen organischen Substanzen besteht, vollständig ausschliesst.

380. — **Bestimmung der Gesammtkohlensäure.** — 5 Gr. Trockensubstanz dienen zur Kohlensäurebestimmung nach § 50 unter Anwendung des Fig. 10 dargestellten Apparates.

381. — **Bestimmung des Schwefels und der Schwefelsäure.** — 3 bis 4 Gr. Trockensubstanz werden in einer geräumigen Silberschale mit dem 7- bis 8fachen reinen geschmolzenen Kali's und der Hälfte geschmolzenen Kalisalpeters erhitzt und zwar nach und nach in die Schale eingetragen. Die Schmelze muss weiss sein. Nachdem man dieselbe in verdünntem Königswasser aufgelöst hat, verdampft man zur Trockne, scheidet die Kieselsäure ab und fällt das schwach angesäuerte Filtrat mit Chlorbaryum.

In den meisten Fällen genügt die in der oben besprochenen Weise ausgeführte Analyse des Stallmistes. Will man dagegen eine ganz vollständige Untersuchung ausführen, so schlägt man folgende Methode ein.

II. Vollständige Analyse des Stallmistes.

382. — **Zubereitung der Substanz.** — Will man die Zusammensetzung des in Wasser löslichen und des unlöslichen Theiles des Stallmistes getrennt kennen, so wägt man 1 Kilogr. der nach § 373 zubereiteten Probe ab und bringt dieselbe, unter möglichst vollständigem Zertheilen mit Hülfe der Hand und Scheere, in eine ungefähr 2 Liter fassende Schale, rührt tüchtig durch, setzt noch ein Liter Wasser zu und überlässt das Gemisch während einiger Stunden der Ruhe. Hierauf decantirt man durch eine dichte Leinwand, giesst nochmals Wasser auf und vollendet das Auswaschen in einem verstopften Trichter, was die Entfernung der Flüssigkeit nach einiger Zeit Ruhe sehr leicht gestattet. Man setzt das Auswaschen so lange fort, bis das zuletzt ablaufende Wasser fast farblos ist, wozu man ungefähr 6 Liter Wasser braucht und misst das Gesammtvolum genau. Man hat so die zu untersuchende Probe in zwei Theile zerlegt: einen unlöslichen Rückstand und eine, sämmtliche lösliche Mistbestandtheile enthaltende Flüssigkeit. Letztere wird vor dem Abmessen der zu den Einzelbestimmungen nöthigen Mengen durch Papier filtrirt.

A. Behandlung der Lösung.

383. — **Bestimmung des freien Ammoniaks.** — 300 Cc. werden bis auf $^3/_5$ des ursprünglichen Volums destillirt und das Ammoniak in titrirter Schwefelsäure aufgefangen. Die nachherige Titrirung der Säure lehrt uns die in 300 Cc. enthaltene Ammoniakmenge kennen.

384. — **Bestimmung des gebundenen Ammoniaks.** — Mit Hülfe der Boussingault'schen (§ 44) oder der Schlösing'schen (§ 126) Methode bestimmt man, nach Zusatz von calcinirter Magnesia, die Gesammtmenge des Ammoniaks, zieht die der freien ab und findet den Procentgehalt des Stallmistes an gebundenem Ammoniak.

385. — **Bestimmung der Salpetersäure.** — 500 Cc. Lösung werden unter Zusatz von 1 Gr. Natronhydrats bis auf 100 Cc. concentrirt und die Salpetersäure nach Schlösing bestimmt.

386. — **Bestimmung der Asche.** — Nachdem man Ammoniak und Salpetersäure bestimmt hat, dampft man den genau gemessenen

Rest der Lösung in einer tarirten Schale zur Trockne und wägt den Rückstand.

5 Gr. des bei 110^0 getrockneten Rückstandes äschert man ein und zieht von der Rohasche die Menge der Kohlensäure und, wenn es nöthig, die der Kohle ab.

Die vollständige Analyse der Asche (SiO_2, SO_3, PO_5, CaO, KO, NaO, MgO, Fe_2O_3, MnO) wird nach § 275 ausgeführt.

387. — **Bestimmung des organischen Stickstoffs.** — 1 Gr. des trocknen Rückstandes verbrennt man mit Natronkalk nach § 24.

B. Behandlung des unlöslichen Rückstandes.

388. — **Auszuführende Bestimmungen.** — Der unlösliche Rückstand wird getrocknet und gewogen und mit der Handmühle gemahlen. Der organische Stickstoff, die Asche und deren Phosphorsäure, Kali, Kalk werden nach den bekannten Methoden bestimmt.

Die Analyse des Stallmistes kann wichtige Angaben über die Restitution der durch die Ernten entzogenen Pflanzennährstoffe liefern, wenn es sich aber um physiologische Untersuchungen über die Ausnutzung gewisser Futtermittel handelt, so muss man die thierischen Excremente, unvermischt mit der Einstreu, untersuchen. Demnach wollen wir in Folgendem die zur Analyse der festen und flüssigen Excremente anzuempfehlenden Methoden besprechen.

III. Analyse des Harns.

389. — **Bestimmung des specifischen Gewichtes.** — Das specifische Gewicht des Harns schwankt zwischen 1.010 und 1.040 bei 15^0. Man bestimmt dasselbe mit Hülfe besonderer Densimeter (Urometer) oder durch directes Wägen im Piknometer. Zur Vermeidung von Irrthümern muss man für die vollständige Entfernung der Luftblasen und des Schaumes sorgen.

390. — **Bestimmung der Trockensubstanz.** — Die Trockensubstanz des Harns kann man nicht durch einfaches Abdampfen eines bekannten Gewichts Harn bestimmen, da derselbe fortwährend Ammoniak entwickelt. Man wählt demnach folgendes Verfahren: 5 Cc. Harn (das Gewicht erfährt man einfach durch

Multiplication mit dem specifischen Gewichte) lässt man in ein in einem Glasröhrchen gewogenes, mit grobem, trocknem Sande gefülltes Schiffchen fliessen. Das Schiffchen wird in eine, in einem Wasserbade steckende Glasröhre eingeführt, durch welche man während 5 bis 6 Stunden einen Strom trockne, reine Luft, oder besser trocknes, reines Wasserstoffgas streichen lässt und der Gasstrom wird durch titrirte Schwefelsäure geleitet, um das entweichende Ammoniak aufzufangen. Nach beendigter Trocknung wägt man das Schiffchen in seinem Glasetui. Der constatirte Gewichtsverlust entspricht dem Wassergehalte des Harn's und des durch Zersetzen des Harnstoffs entwickelten Ammoniak's, dessen Menge man natürlich durch Zurücktitriren der Schwefelsäure feststellen kann.

Ehe man zur Titration schreitet, muss man den oberen Theil der in die Säure ragenden Röhre, welche nicht in Berührung mit der Säure war, auswaschen, da sich häufig etwas kohlensaures Ammoniak ansetzt und die titrirte Säure zur vollständigen Austreibung der Kohlensäure einmal aufkochen. Nachdem man das Gewicht des entwickelten Ammoniak's durch Multiplication mit dem Factor 1.7644 auf Harnstoff umgerechnet hat, fügt man dasselbe zu dem gefundenen Trockengewichte hinzu. Nach aller Wahrscheinlichkeit wird die Umsetzung des Harnstoffs im menschlichen Harn durch die Anwesenheit eines sauren Phosphates hervorgerufen.

Der menschliche Harn, sowie der der Herbivoren enthält im normalen Zustande vollständig zu vernachlässigende Spuren von Ammoniak. Man muss seine Anwesenheit demnach von einer partiellen Zersetzung des Harnstoffs ableiten.

391. — **Bestimmung des Gesammtstickstoffs.** — Man verbrennt den Abdampfungsrückstand mit Natronkalk und fügt zu dem so gefundenen Stickstoffgewicht die Menge, welche dem während des Abdampfens aufgefangenen Ammoniak entspricht.

392. — **Bestimmung der Asche.** — 100 Cc. Harn werden in einer Platinschale zur Trockne verdampft, eingeäschert und die verkohlte Masse mit Wasser ausgelaugt. Die Kohle wird dann besonders verbrannt, der hinterbleibende Rückstand dem durch Abdampfen der wässrigen Lösung erhaltenen zugemischt und gewogen. Es ist übrigens vorzuziehen, die Einäscherung im Sauerstoffstrome vorzunehmen, wodurch man die Auslaugung und Abdampfung erspart.

Will man die vollständige Analyse der Harnasche ausführen, so muss man, in Anbetracht ihres geringen Alkaligehaltes, wenigstens

10 Gr. in Arbeit nehmen. Die Menge der Phosphorsäure kann im Harn des Schweines und Kalbes festgestellt werden, der Harn der erwachsenen Wiederkäuer enthält aber nur kaum zu bestimmende Spuren.

393. — **Bestimmung des fertiggebildeten Ammoniaks.** — Die geringen Mengen des im Harn fertiggebildeten Ammoniaks (Menschenharn 0.08 bis 0.1 %, Oschen- und Kuhharn = 0.01 %) kann man nach Schlösing's Methode (§ 125) bestimmen.

394. — **Bestimmung des Harnstoff's, des Kochsalzes und des Chlors.** — Die beste Harnbestimmungsmethode ist die von Liebig mit Hülfe des salpetersauren Quecksilbers; sie erfordert die vorherige Abscheidung der Phosphorsäure mit Hülfe einer Barytlösung und im Harn der Pflanzenfresser die der Hippursäure durch salpetersaures Eisen. Man verfährt am zweckmässigsten nach den Angaben Hennebergs und Rautenbergs:

200 Cc. frischer Harn werden schwach mit Salpetersäure angesäuert, zur Austreibung der Kohlensäure aufgekocht und mit frisch ausgeglühter Magnesia neutralisirt. Dann kühlt man den Ballon durch Eintauchen in kaltes Wasser bis auf die Laboratoriumstemperatur ab, füllt in einen graduirten Ballon über, spült nach, füllt bis auf 220 Cc. auf und setzt 30 Cc. einer Lösung salpetersauren Eisens zu. Das Eisen muss zwar im Ueberschusse vorhanden sein, wovon man sich durch Eintauchen eines mit Blutlaugensalz getränkten Papieres überzeugt, ein zu starker Ueberschuss von salpetersaurem Eisen ist aber nachtheilig, da er den zuerst gebildeten Niederschlag wieder auflöst. Hierauf filtrirt man durch ein trocknes Filter, versetzt 150 Cc. des Filtrats mit ein wenig Magnesia, füllt mit einer Barytlösung bis 200 auf, filtrirt nochmals und verwendet dann 15 Cc. der filtrirten Flüssigkeit (= 90 Cc. Harn) zu folgenden Operationen:

a) Bestimmung des Kochsalzes. — 15 Cc. werden schwach salpetersauer gemacht und mit einer Normalquecksilberlösung (§ 395) bis zum Auftreten eines permanenten Niederschlages versetzt. Man darf die Reaction beim Eintreten einer Opalescenz nicht als beendet ansehen, sondern muss bis zur Bildung einer wolkigen, sehr charakteristischen Trübung Quecksilberlösung zusetzen. Bei einiger Uebung kann man die Menge derselben bis auf 0.1 Cc. genau treffen. Die Menge des Kochsalzes berechnet man wie dies weiter unten angegeben ist.

Verfahren von Neubauer. — 5 oder 10 Cc. Harn werden in einer kleinen Platinschale mit 1 bis 2 Gr. chlorfreien Salpeter

auf dem Wasserbade eingedampft, zunächst schwach erhitzt und schliesslich geschmolzen. Die weisse, kohlefreie Schmelze wird in ein wenig Wasser aufgelöst, bis zur schwachsauren Reaction mit Salpetersäure versetzt und diese schliesslich mit gefälltem, kohlensaurem Kalk gesättigt. Es ist unnöthig, den kleinen Ueberschuss von kohlensaurem Kalk abzufiltriren, da derselbe die Endreaction nicht im Mindesten stört. Nachdem man 2 bis 3 Tropfen einer kaltgesättigten Lösung von neutralem, chromsaurem Kali zugesetzt hat, titrirt man mittelst einer Silberlösung, und zwar hört man auf, bis die Flüssigkeit nach längerem Umrühren noch eine deutlich rothe Färbung zeigt.

Die Silberlösung muss 18.469 Gr. Silber im Liter (1 Cc. entspricht = 0.010 ClNa = 0.006068 Cl) und keine Spur freie Salpetersäure enthalten, sondern vollkommen neutral sein.

b) Bestimmung des Harnstoffs. — 15 Cc. der wie oben behandelten Lösung versetzt man, ohne vorherige Ansäuerung mit der titrirten Quecksilberlösung, indem man die durch Bildung des Harnstoffniederschlages freiwerdende Salpetersäure fortwährend durch kohlensaures Natron sättigt, jedoch so, dass nach jedesmaliger Titrirung die Flüssigkeit immer noch schwach sauer ist. Um der vollständigen Niederschlagung des Harnstoffes sicher zu sein, entnimmt man von Zeit zu Zeit mit dem Glasstabe einen Tropfen, placirt ihn auf eine, auf der unteren Seite geschwärzten Glasplatte und lässt auf denselben einen Tropfen von in Wasser zu einem dünnen Brei aufgerührtem doppeltkohlensaurem Natron fallen. Die Reaction ist beendet, sobald sich ein gelber Niederschlag bildet. Wenn man gut arbeitet, so kann man bis auf 0.1 bis 0.2 Cc. Quecksilberlösung = 1 bis 2 Milligr. Harnstoff genau titriren, nur muss man möglichst schnell operiren, weil das doppeltkohlensaure Natron dem Tropfen, selbst wenn kein Ueberschuss von Quecksilberlösung vorhanden ist, nach einiger Zeit eine gelbe Färbung verleiht.

Bei der Berechnung muss man natürlich von der verbrauchten Quecksilberlösung die dem Chlorgehalte entsprechende Menge abziehen.

Rautenberg empfiehlt, noch eine Correction bezüglich des zur Hervorbringung der Reaction nöthigen Ueberschusses an Quecksilberlösung anzubringen. Nach Rautenberg soll man nämlich für jeden Cc. unter 30 Cc. 0.06 Cc. in Abzug bringen oder noch genauer für die Bestimmungen unter 15 Cc. soll man unter Berücksichtigung der durch den Quecksilberzusatz bedingten Verdünnung 0.04, für die von 15 bis 20 0.06 und für die über 20 0.08 Cc. abziehen.

Wir wollen uns jetzt zur Darstellung der zum Titriren nöthigen Lösungen wenden:

395. — **Salpetersaures Quecksilber.** — Das zum Titriren des Harnstoffs anzuwendende salpetersaure Quecksilber muss chemisch rein sein. Man löst zu seiner Darstellung reines Quecksilber in verdünnter Salpetersäure auf, jedoch so, dass Quecksilber immer im Ueberschusse vorhanden ist, concentrirt die Lösung und lässt nach dem Erkalten krystallisiren. Nachdem man die Mutterlauge abgegossen hat, wäscht man die Krystalle mit kleinen Mengen verdünnter Salpetersäure, schliesslich mit kaltem destillirtem Wasser ab, löst sie in reiner Salpetersäure auf und erhitzt, bis ein Tropfen der Flüssigkeit in einer Kochsalzlösung keine Trübung mehr hervorruft.

Man concentrirt dann im Wasserbade bis zur Syrupconsistenz, löst in der zehnfachen Menge destillirten Wassers auf, lässt zur Abscheidung basischen Salzes während 24 Stunden stehen und filtrirt.

Den Titer der Quecksilberlösung muss man nun 1. auf eine Kochsalzlösung, 2. auf eine Lösung von reinem, phosphorsaurem Natron stellen.

Die Kochsalzlösung stellt man durch Auflösen von 10.852 Gr. reinen, geschmolzenen NaCl in einem Liter Wasser dar.

Je nach der Concentration wird die Quecksilberlösung mit dem 5- bis 10fachen Volum Wasser verdünnt, 10 Cc. dieser Lösung mit 4 Cc. der Lösung von phosphorsaurem Natron versetzt, und hierauf lässt man schnell mit Hülfe einer graduirten Bürette tropfenweise Kochsalzlösung zufliessen, bis der Niederschlag vollständig verschwunden und die Flüssigkeit ganz klar geworden ist. Jedem Cc. der Kochsalzlösung entsprechen 0.020 Gr. Quecksilberoxyd, weshalb es leicht ist, die Concentration der Quecksilberlösung zu berechnen.

Um der Quecksilberlösung die zur Harnstoffbestimmung nöthige Concentration zu geben (77.2 Gr. Quecksilberoxyd im Liter), verdünnt man mit Wasser, indem man etwas unter der durch die Rechnung angezeigten Menge bleibt und titrirt direct gegen eine Harnstofflösung, welche in 100 Cc. 2 Gr. bei 100° getrockneten Harnstoff enthält. Man verwendet zweckmässig 15 Cc. dieser Lösung und erfährt so, unter Zuhülfenahme der durch doppeltkohlensaures Natron bewirkten Reaction, die wahre Concentration der Quecksilberlösung. Dieses Resultat dient uns zur endgültigen Verdünnung

der Quecksilberlösung, von welcher 1 Cc. = 0.010 Gr. Harnstoff entsprechen muss.

Die Quecksilberlösung muss dann noch auf Kochsalz titrirt werden. Man misst 10 Cc. einer 2 procentigen Kochsalzlösung ab, setzt 3 Cc. einer 2 procentigen Harnstofflösung und 5 Cc. einer kaltgesättigten Lösung von reinem Glaubersalz hinzu und lässt die Quecksilberlösung zufliessen, bis eine bleibende Trübung entsteht. Hiernach ist leicht zu berechnen, wieviel Kochsalz 1 Cc. der Quecklösung entspricht.

396. — **Barytlösung.** — Die Barytlösung wird durch Vermischen von 1 Volum einer kaltgesättigten Lösung von salpetersaurem Baryt und 2 Volum einer kaltgesättigten Lösung von Aetzbaryt erhalten.

397. — **Lösung von salpetersaurem Eisen.** — Dieses Reagens dient zur Abscheidung der Hippursäure und wird durch Auflösen von Eisendraht in Salpetersäure, Aufkochen der Lösung bis zur beginnenden Ausscheidung basischer Verbindungen, Verdünnen mit Wasser und Filtriren dargestellt.

398. — **Doppeltkohlensaures Natron.** — Das gepulverte, trockne, doppeltkohlensaure Natron hebt man in einem gut verschlossenen Flacon auf und wäscht jedesmal eine kleine Menge desselben auf einem Uhrglase mit einer kleinen Menge kalten Wassers ab, um das vorhandene, einfach kohlensaure Natron zu entfernen, bevor man den zurückbleibenden dünnen Krystallbrei von Doppelcarbonat zum Titriren des Harnstoffs verwendet.

399. — **Bestimmung der Hippursäure.** — 200 Cc. Harn werden auf dem Wasserbade bis auf $^1/_4$ eingedampft, mit 20 Cc. Salzsäure versetzt, schwach erwärmt und während 48 Stunden bei möglichst niederer Temperatur, im Keller z. B., stehen gelassen. Die krystallinisch ausgeschiedene, rohe Hippursäure wird auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit möglichst wenig kaltem Wasser gewaschen, bis das Filtrat farblos abläuft und mit Silberlösung nur eine ganz geringe Trübung giebt. Nach dem Trocknen bei 100° wägt man die Hippursäure und fügt zu dem gefundenen Gewichte für je 6 Cc. Filtrat 10 Milligr. Hippursäure zu, welche Menge ihrer Löslichkeit im kalten Wasser ($^1/_{600}$) entspricht. Die gewogene Hippursäure wird durch Einäschern auf ihre Reinheit geprüft; war dieselbe rein, so hinterlässt sie keine Asche.

400. — **Bestimmung und Trennung der Harnsäure.** — Gleichzeitig mit der Hippursäure ist auch die Harnsäure ausgeschieden worden und zwar beträgt ihre Menge im Mittel 0.0048 Gr.

pro 100 Cc. Harn. Im Harn der Pflanzenfresser trifft man nur ganz geringe Mengen von Harnsäure an, in dem der Carnivoren und Omnivoren ist dagegen die Menge der Harnsäure grösser als die der Hippursäure.

Um beide Säuren zu trennen, behandelt man das nach § 399 erhaltene Gemisch mit Alkohol von 85°, die Hippursäure löst sich auf, während die Harnsäure darin fast vollständig unlöslich ist.

401. — **Bestimmung der freien und gebundenen Kohlensäure.** — Dieselbe kann nach § 50 oder in folgender Weise vorgenommen werden: 100 Cc. Harn werden mit Chlorbaryum gefällt, zu einer zweiten Portion von 100 Cc. giebt man ammoniakalische Chlorbaryumlösung und erhitzt beide Flüssigkeiten auf dem Wasserbade bis beinahe zum Kochen. Der ausgeschiedene kohlensaure Baryt wird auf einem gewogenen Filter gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Man erhält auf diese Weise sowohl die Menge der freien, als auch der gebundenen Kohlensäure.

402. — **Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs.** — Will man die Elementaranalyse des Harns ausführen, so dampft man 10 Cc. mit gewaschenem und geglühtem Sand oder trocknem Gyps zur Trockne und verbrennt den gut gemischten Rückstand nach § 19.

403. — **Bestimmung des Zuckers.** — Enthält der Harn Zucker, so führt man seine Bestimmung nach §§ 305 und folgende aus. In manchen Fällen ist es vorzuziehen, denselben vorher durch Knochenkohle zu entfärben, indem man denselben zwei- oder dreimal durch eine 50 bis 60 Cm. hohe und 2 Cm. weite Schicht mittelfeiner Knochenkohle filtrirt. Ich empfehle immer, die Wägung des ausgeschiedenen Kupferoxydes der Titrirung vorzuziehen.

404. — **Aufsuchung von Albumin.** — Zu 30 bis 40 Cc. Harn setzt man einen Tropfen Essigsäure und erhitzt bis auf 70°. Ist Eiweiss vorhanden, so bildet sich eine flockige Trübung, welche je nach der vorhandenen Eiweissmenge mehr oder weniger beträchtlich ist.

405. — **Aufsuchung und Bestimmung der Phosphorsäure.** — Man bestimmt die Phosphorsäure, indem man 50 Cc. filtrirten Harn mit 5 Cc. essigsaurem Natron versetzt und mit sehr schwacher Uranlösung (§§ 70 und folgende), von welcher 50 Cc. = 0.1 Gr. Phosphorsäure entsprechen, titrirt.

Die Bestimmung fällt noch genauer aus, wenn man 50 Cc. Harn mit Magnesiamixtur versetzt (§ 68 — 10), einige Stunden absetzen lässt, filtrirt, mit ammoniakalischem Wasser auswäscht, nach

Durchstossen des Filters in ein Becherglas spritzt und in der Wärme in einigen Tropfen Essigsäure auflöst. Man verdünnt schliesslich bis auf 50 Cc., setzt 5 Cc. essigsaures Natron zu und titrirt mit Uran.

406. — **Bestimmung der an Kalk und Magnesia gebundenen Phosphorsäure.** — Will man die an die Erden allein gebundene Phosphorsäure bestimmen, so concentrirt man 200 Cc. Harn, setzt Ammoniak bis zur alkalischen Reaction zu und lässt 12 Stunden stehen. Der Niederschlag wird wie oben gesammelt, unter Erwärmen in möglichst wenig Essigsäure gelöst, auf 50 Cc. verdünnt, mit 5 Cc. essigsaurem Natron versetzt und titrirt. Um Kalk und Magnesia zu bestimmen, löst man das Gemenge der Phosphate in Essigsäure auf, fällt den Kalk mit oxalsaurem Ammoniak, filtrirt und versetzt das Filtrat zur Abscheidung der phosphorsauren Ammoniakmagnesia mit Ammoniak.

407. — **Bestimmung der Schwefelsäure.** — 100 Cc. filtrirter Harn werden im Wasserbade erhitzt, mit etwas Salpetersäure und salpetersaurem Baryt versetzt, durch ein kleines Filter filtrirt, der Niederschlag mit heissem Wasser ausgewaschen, getrocknet, geglüht, mit einigen Tropfen Salpetersäure befeuchtet, nochmals geglüht und gewogen.

408. — **Bestimmung des in organischer Verbindung vorhandenen Schwefels.** — 50 Cc. werden unter Zusatz von einigen Grammen Aetzkali und ein wenig Salpeter in einer Silberschale eingedampft, geglüht, mit Wasser aufgenommen und die filtrirte Flüssigkeit mit Chlorbaryum gefällt. Zieht man von der so ausgemittelten Gesammtmenge der Schwefelsäure die durch die vorhergehende Bestimmung erhaltene ab, so bleibt die dem in organischer Verbindung vorhandenen Schwefel entsprechende Schwefelsäuremenge übrig.

IV. Feste Excremente.

409. — **Gang der Analyse.** — Die zur Analyse der Futterstoffe anwendbaren Methoden eignen sich ganz gut zur Untersuchung der Excremente der Pflanzenfresser, es ist aber rathsam, die Cellulosebestimmung (§§ 288 und folgende) mit den zur Entfernung der Gallenstoffe durch Alkohol ausgewaschenen Verdauungsrückständen vorzunehmen.

Bei der Ausführung physiologischer Experimente über Ernährung und Ausnutzung der Futterstoffe ist die mikroscopische Untersuchung

der festen Excremente von grosser Wichtigkeit, um sich über das Vorhandensein nicht verdauter Nährstoffe aufzuklären und den Gang des Verdauungsprocesses beurtheilen zu können. Man verfährt hierzu zweckmässig folgendermassen: Die Excremente werden in einem Leinwandbeutel unter fliessendem Wasser ausgeknetet, bis das abfliessende Wasser vollkommen klar ist. Die Flüssigkeit lässt man abstehen, untersucht den Absatz mit Hülfe von Jodtinktur unter dem Mikroscope auf Stärkemehl und die überstehende Flüssigkeit prüft man auf Zucker, Milchsäure, Dextrin u. s. w. Der im Beutel zurückgebliebene unlösliche Rückstand wird nach dem Auswaschen mit Alkohol ebenfalls der mikroscopischen Untersuchung unterworfen.

V. Untersuchung der Schafwolle.

410. — **Probenahme.** — Der Chemiker, welcher die Natur der Wolle, die bekanntlich je nach den Raçen und dem Klima wechselt, studiren will, verfährt am Besten nach den von Henneberg gemachten Angaben, welche wir hier im Auszuge wiedergeben wollen.

Die Proben entnimmt man nach der Rückenwäsche unmittelbar vor der Schur und wählt sich mehrere Thiere aus, welche den mittleren Typus der ganzen Heerde repräsentiren. Die Stellen des Fliesses, wo man die Einzelproben wählt, sind:

1. die Schulter;
2. die Flanke;
3. die Mitte des Kreuzes;
4. der Widerrist;
5. der Nacken;
6. die Mitte des Schenkels;
7. die Mitte des Unterleibes.

Jede Einzelprobe von ungefähr 2 bis 3 Cm. Durchmesser wird ohne Torsion, um dem Haar die natürliche Form zu lassen, möglichst nahe der Haut abgeschnitten, in ein mit einem Korke verschlossenes Glasröhrchen gebracht, gewogen und etiquettirt.

Je nach dem Zwecke der Analyse wird jede Probe einzeln untersucht oder durch gutes Durchmischen eine Durchschnittsprobe gebildet.

Hat man es mit ungewaschener Wolle zu thun, so bestimmt man das Wasser bei 100° in einer kleinen Probe, wäscht dann so

lange unter leichtem Drucke des Fingers mit Regen- oder destillirtem Wasser (kalkhaltiges Wasser darf man nicht anwenden), bis das Wasser ganz klar abläuft, trocknet und wägt wieder. Im Uebrigen verfährt man wie mit der durch Rückenwäsche gewaschenen Wolle.

411. — **Bestimmung der Feuchtigkeit.** — 3 bis 4 Gr. Wolle werden in offenen Röhren tarirt, bei 100° getrocknet und wieder gewogen.

412. — **Trennung des Wollschweisses.** — 5 bis 6 Gr. werden in der in der Industrie üblichen Weise gewaschen und zwar bereitet man hierzu folgende Lösung: 3 Theile Seife und 2 Theile krystallisirte Soda auf 100 Theile destillirtes Wasser.

Von dieser Lösung wendet man auf einen Theil Wolle zwanzig Theile an, erwärmt auf 50 bis 55°, taucht die Wolle ein und lässt während 15 bis 20 Minuten bei der angegebenen Temperatur digeriren. Hierauf wäscht man die Wolle wiederholt in fortwährend erneuertem Wasser, breitet dieselbe auf ein Drahtnetz aus, entfernt unter leisem Schlagen und mit Hülfe einer Pincette alle fremden Bestandtheile und wägt die bei 100° getrocknete Wolle. Nachdem man dann die letzten Spuren Schweiss in Schwefelkohlenstoff aufgelöst hat (der Schlösing'sche Extractionsapparat eignet sich vorzüglich hierzu), trocknet man nochmals bei 100° und wägt die gereinigte Wollfaser.

413. — **Directe Bestimmung der Fettsubstanz.** — 5 bis 6 Gr. Rohwolle werden durch Schwefelkohlenstoff im Schlösing'schen Apparate erschöpft und dann erst mit der Seifenlösung behandelt. Die Verdampfung des Schwefelkohlenstoffs liefert uns die Fettsubstanz, welche nach dem Trocknen gewogen wird.

414. — **Anderes Verfahren zur Reinigung der Wolle.** — Die Wolle wird der Reihe nach mit Wasser, Schwefelkohlenstoff und heissem Alkohol erschöpft. Will man die Menge dieser Extracte bestimmen, so dampft man dieselbe ab, trocknet, wägt und äschert ein, um die Mineralsubstanzen in Abzug bringen zu können. Um der Wolle die letzten Spuren von Alkali- und Erdsalzen zu entziehen, welche dieselbe von der Seife hätte aufnehmen können, behandelt man dieselbe mit sehr verdünnter Salzsäure, dann mit Alkohol und Aether oder Schwefelkohlenstoff. Die so gewaschene, mit Hülfe der Pincette von allen noch anhaftenden fremden Bestandtheilen befreite Wolle wird nach vorheriger Wägung eingeäschert und so das Gewicht der reinen Wollfaser erhalten.

415. — **Bestimmung der Asche.** — Die Einäscherung der nach § 413 oder § 414 gereinigten Wolle führt man im Sauerstoff-

strome aus. Um die eigentlichen Aschenbestandtheile vom Sande und der Erde zu trennen, welche der Wolle anhaften können, behandelt man die Gesammtasche mit verdünnter Salzsäure und den in Säure unlöslichen Rückstand mit einer kochenden, concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron. Der sandige Rückstand wird gewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen.

Will man die vollständige Analyse der Asche ausführen, so befolgt man die §§ 275 und folgende beschriebene Methode.

416. — **Specifisches Gewicht der Wolle.** — In gewissen Fällen ist es erwünscht, das specifische Gewicht der Wolle zu bestimmen und verwendet man dann die nach § 413 oder § 414 gereinigte Wollfaser. Die Wägung nimmt man in einem mit Schwefelkohlenstoff gefüllten Fläschchen vor.

417. — **Untersuchung der der Wolle anhaftenden Unreinigkeiten.** — Will man sich über die der Wolle anhaftenden Unreinigkeiten Aufschluss verschaffen, so bildet man, hat man es mit einer grossen Wollmasse zu thun, drei Abtheilungen: reine Wolle (grösstentheils vom Rücken herstammend), weniger reine Wolle (Hals und Flanke, meist mit Futterresten verunreinigt) und schmutzige Wolle (Bauch, Schenkel, durch Excremente verunreinigt). Man wägt jede der Abtheilungen einzeln und bildet schliesslich durch inniges Mischen eine mittlere Probe.

100 Gr. des Gemisches werden mit kaltem Wasser so lange erschöpft, bis das zuletzt ablaufende Wasser nichts mehr aufnimmt. Man braucht hierzu auf 100 Gr. Wolle ungefähr 6 Liter Wasser. Die sämmtlichen Waschfässer werden vereinigt, ihr Volumen gemessen und folgende Bestimmungen ausgeführt:

a) Trockensubstanz. — 500 Cc. werden in einer Platinschale abgedampft, der Rückstand bei 110° getrocknet und gewogen.

b) Stickstoff. — 300 Cc. dampft man unter Zusatz einiger Tropfen Säure ab, mischt den syrupartigen Rückstand mit Gyps und glüht mit Natronkalk.

c) Ammoniak. — Die Ammoniakbestimmung führt man nach Schlösing mit 200 Cc. Flüssigkeit aus.

d) Kohlensaure Salze. — 3 Liter verdampft man nach Zusatz von etwas Natron zur Trockne und bestimmt in dem festen Rückstande die Kohlensäure nach den bekannten Methoden.

e) Asche. — 200 Cc. dampft man in einer Silberschale ab, äschert den Rückstand nach § 12 im Sauerstoffstrome ein und führt die Analyse nach der gewöhnlichen Methode § 275 aus.

VI. Milch und Produkte der Milchwirthschaft.

A. Analyse der Milch und Untersuchung auf ihre Verfälschung.

418. — **Mittlere Zusammensetzung der Milch.** — Aus den zahlreichen Milchanalysen, welche bis jetzt ausgeführt worden sind, ergiebt sich folgende mittlere Zusammenstellung dieses werthvollen Nahrungsmittels, welche je nach der Raçe, der Ernährung, der Individualität, dem Alter, der Jahreszeit u. s. w., mit Ausschluss aller Verfälschung, innerhalb folgender Grenzen schwanken kann:

	Mittlere Zusammensetzung der Kuhmilch.	Grenzen der Schwankungen.
Wasser	87.25	80.00 bis 88.65
Fettsubstanz	3.50	2.90 bis 4.50
Caseïn	3.50	3.00 bis 5.00
Albumin	0.40	0.30 bis 0.55
Milchzucker	4.60	3.00 bis 5.50
Asche	0.75	0.70 bis 0.80
	100	

Wir übergehen hier selbstverständlich alle die Substanzen, welche die normale Milch nur spurenweise enthält und die wohl in Bezug auf Physiologie, aber nicht in Bezug auf Landwirthschaft Interesse darbieten.

419. — **Allgemeine auf die Milchanalyse bezügliche Bemerkungen.** — Dem Chemiker kann sich die Beurtheilung folgender Fragen darbieten:

1. Ist die seiner Begutachtung übergebene Milch unverfälscht, d. h. ist dieselbe weder abgerahmt, noch mit Wasser oder anderen Substanzen versetzt?

2. Welches ist die quantitative Zusammensetzung der fraglichen Milch, d. h. wieviel enthält sie Wasser, Fett, Proteïn, Zucker und Asche?

Die erste Frage wird in Anbetracht der wichtigen Rolle, welche die Milch in der Ernährung und der Butter- und Käsefabrikation spielt, besonders häufig an den Chemiker gestellt.

Die dem Chemiker übergebene Probe stammt fast immer von einem Gemische der zu verschiedenen Tageszeiten von einer mehr

oder weniger grossen Anzahl Kühen erhaltenen Milch her. Die durch die Individualität der einzelnen Thiere bedingten Verschiedenheiten sind demnach fast immer ausgeglichen und die nach den folgenden Methoden erhaltenen Zahlen müssen sehr nahe mit der oben gegebenen mittleren Zusammensetzung übereinstimmen.

Die vollständige organische Analyse der Milch ist selten zur Entscheidung der Frage der Verfälschung nöthig, sie wird nur in zweifelhaften Fällen zu Rathe gezogen und leistet auch dann nur untergeordnete Dienste. Handelt es sich dagegen um physiologische Untersuchungen über die Milchabsonderung, über den Einfluss der Ernährung, des Alters u. s. w., so kann die vollständige Analyse der Milch allerdings von Nutzen sein und Fragen aufklären, welche eine abgekürzte Prüfung der Milch nicht zu beantworten vermag.

420. — **Die Milchverfälschung.** — Die Milchverfälschungen lassen sich im Wesentlichen auf zwei Fälle zurückführen: 1. Abrahmung und 2. Wasserzusatz. Diese Verfälschungen sind unendlich häufig, da sie leicht auszuführen sind und dem Käufer entgehen, sobald dieselben mit einiger Mässigung vorgenommen werden. Der Zusatz von Mehl, Stärkemehl, Zucker sind viel seltener und die Existenz von Verfälschungen mit Gehirnsubstanz und zerriebenen Oelsamen ist mit Recht in Zweifel zu ziehen.

Die Abrahmung besteht, wie es das Wort ausdrückt, in der Entfernung des Rahmes, und je nachdem dieselbe 6, 12 oder 24 Stunden nach dem Melken ausgeführt wird, entzieht man der Milch einen Theil oder fast die Gesammtmenge der Fettsubstanz. Selten wird die abgerahmte Milch als solche verkauft, in den meisten Fällen wird sie mit nicht abgerahmter Milch vermischt und als reine Milch verkauft, obgleich dieselbe nicht mehr die Gesammtmenge Fett enthält, welche sie enthalten sollte. Oft wird auch die abgerahmte Milch mit nicht abgerahmter und mit Wasser vermischt. Sehr häufig trifft man auch den einfachsten Fall an, welcher darin besteht, dass die frischgemolkene Milch direct mit Wasser versetzt wird.

Die zwei Hauptfragen, welche der Richter an einen Sachverständigen stellt, sind: 1. Ist die Milch abgerahmt worden? 2. Ist die Milch mit Wasser verdünnt worden und in welchem Verhältnisse?

Diese zwei Fragen können, abgesehen von aussergewöhnlichen Fällen, in denen man vergleichsweise eine direct dem Stalle entnommene Probe untersuchen muss, durch folgende, mit Sorg-

falt auszuführende Operationen in positiver Weise beantwortet werden:

1. Bestimmung des specifischen Gewichtes der Milch; 2. Bestimmung des Rahms; 3. Bestimmung des specifischen Gewichtes der abgerahmten Milch.

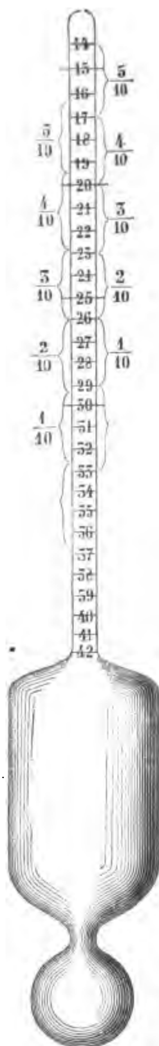


Fig. 44. Lactodensimeter.

421. — Lactodensimeter von Quévenne-Müller. — Zahlreiche Versuche haben bewiesen, dass das specifische Gewicht der reinen Milch bei 15°.0 C. im Mittel 1.030 bis 1.033 beträgt, aussergewöhnliche Fälle haben 1.040 bis 1.041 ergeben.

Der Lactodensimeter von Quévenne-Müller ist ein gewöhnliches Aräometer, dessen Glasscala an einem cylinderförmigen Körper von Messing befestigt ist und der in folgender Weise graduirt wird: Man giebt dem Densimeter ein solches Gewicht, dass derselbe in einer Salzlösung von 1.042 specifischem Gewicht schwimmt und bis zu einem Punkte der Scala einsinkt, welcher 42 markirt wird. Da die mit $^5/_{10}$ ihres Volums Wasser gemischte Milch ein specifisches Gewicht von 1.014 bis 1.016 hat, so taucht man den Densimeter ferner in eine zweite Salzlösung von 1.014 und markirt den Grad 14. Hierauf theilt man die Scala zwischen 14 und 42 in Grade und zieht durch jede Zahl einen Strich, um das Ablesen des Niveaus zu erleichtern. In Fig. 44 ist der 30 tragende Theilstrich verlängert worden, um anzuzeigen, dass ein specifisches Gewicht von 1.030 die äusserste Grenze ist, unter welche hinaus eine Milch nicht mehr als unverfälscht angesehen werden kann.

Der Densimeter von Quévenne-Müller besitzt übrigens zwei Theilungen, er trägt rechts die Worte „nicht abgerahmt", links „abgerahmt", und bedient man sich der einen oder der anderen Theilung, je nachdem man das specifische Gewicht reiner oder abgerahmter Milch bestimmen will. Die auf der Scala eingeschriebenen Brüche $^1/_{10}$, $^2/_{10}$, $^5/_{10}$ beziehen sich auf die Menge des zugesetzten Wassers.

Für jede einzelne Bestimmung ist ein Spielraum von 3 Graden gelassen, welche jedesmal mit Klammern eingeschlossen sind, da das specifische Gewicht der Milch um 3⁰ schwanken kann. Für die reine Milch ist ein Spielraum von 4 Graden, 29 bis 33, gelassen, da es vorkommt, dass in Folge des einen oder anderen oben erwähnten Einflusses das specifische Gewicht der unverfälschten Milch nicht ganz 30 erreicht.

Die Inschrift „abgerahmt" auf der linken Seite der Scala bezieht sich auf das specifische Gewicht der abgerahmten Milch und bemerkt man sofort, dass die einzelnen Gruppen 4⁰ tiefer anfangen, als auf der anderen Seite, wo es sich um nicht abgerahmte Milch handelt. Die Milch wird nämlich 4⁰ schwerer, sobald sie vollständig abgerahmt worden ist.

Diese doppelte Scala gestattet eine viel allgemeinere Anwendung des Lactodensimeters, als die der gewöhnlichen Aräometer, welche nur das specifische Gewicht anzeigen. Seine Empfindlichkeit lässt übrigens nichts zu wünschen übrig.

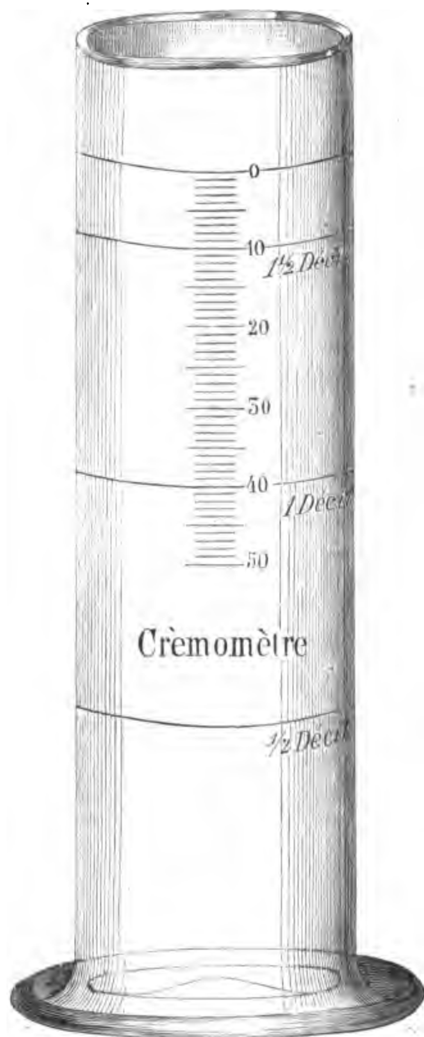


Fig. 45.
Rahmmesser.

Will man ganz zuverlässige Resultate erhalten, so muss man der Temperatur

Rechnung tragen, da man aus Erfahrung weiss, dass eine Veränderung der Temperatur von 5° einer solchen von 1° des Lactodensimeters entspricht. Um alle Rechnung zu vermeiden, bedient man sich der am Ende des Buches befindlichen Tafeln X und XI, welche das specifische Gewicht der reinen und abgerahmten Milch, auf 15° reducirt, enthalten.

422. — **Rahmmesser von Chevallier.** — Der Rahmmesser ist ein höchst einfaches, aus einem cylindrischen, graduirten Glase bestehendes Instrument, welches, mit Milch gefüllt, die Dicke der Rahmschicht anzeigt. Damit die Angaben des Rahmmessers exact ausfallen, muss man genau die Bedingungen erfüllen, welche für dessen Handhabung vorgeschrieben sind. Besonders muss man genau die von Chevallier angegebene Form (Fig. 45) beibehalten, da die Milchschicht weder zu hoch, noch zu niedrig sein darf. Zu niedrige Gefässe geben sehr veränderliche Resultate, weil man die Grenze zwischen Rahm und Milch nicht genau ablesen kann, zu weite Gefässe sind ferner unbequem für die Handhabung.

Vor der Füllung muss man die ganze Milchmenge, von der man Probe nimmt, gut durchrühren, da die oberen Schichten sehr schnell fettreicher werden als die unteren. Dann stellt man den Rahmmesser so, dass der Nullpunkt genau in's Niveau des Auges kommt und füllt langsam, indem man die Milch in dünnem Strahl gegen die Wand giesst, bis zur Marke 0. Nach 24 Stunden Ruhe ist die Rahmschicht gebildet und liest man, indem man das Auge in's untere Niveau des Rahmes bringt, direct den Procentgehalt der Milch an Rahm ab. Gute Milch muss, als Mittel eines ganzen Stalles, 10 bis 14 % Rahm ergeben. In Folge der verschiedenen äusseren Einflüsse, welche die Abscheidung des Rahmes befördern oder verzögern können, ist die Angabe des Rahmmessers allein nicht genügend, um die Frage der Verfälschung einer Milch positiv entscheiden zu können, in Verbindung mit dem Lactodensimeter dagegen leistet derselbe grosse Dienste.

In Folgendem wollen wir jetzt den Gang besprechen, den man einschlagen muss, um sich beider Instrumente mit Erfolg bei der Milchexpertise bedienen zu können.

423. — **Untersuchung der Milch mit Hülfe des Lactodensimeters und Rahmmessers.** — Diese Untersuchung zerfällt in drei Operationen, sobald der zuerst auszuführende Versuch die Frage nicht gleich in der einen oder anderen Richtung hin entscheidet. Man erreicht in der That bald eine so grosse Uebung, dass man in den allermeisten Fällen schon nach der ersten

Operation über die Güte oder über die Verfälschung einer Milch aufgeklärt ist.

1. Versuch. — Man füllt den Rahmmesser bis 2 Finger breit vom Rande, taucht den Lactodensimeter bis ungefähr zum Grade 30 in die Milch und lässt denselben dann ruhig schwimmen. Sobald derselbe vollkommen zur Ruhe gekommen ist, liest man ab. Nachdem man denselben wieder entfernt hat, taucht man ein Thermometer in die Milch, liest nach ein oder zwei Minuten die Temperatur ab und erfährt mit Hülfe der Tabelle X die corregirte Angabe des Lactodensimeters. Fällt dieselbe zwischen 29 und 33, so ist die Milch als unverfälscht zu bezeichnen, beträgt sie dagegen 26 bis 29, so liegt eine Verfälschung mit $^1/_{10}$, bei 23 bis 26 mit $^2/_{10}$ Wasser vor. Diese Angaben sind, was man nie aus dem Auge verlieren darf, nicht für die Milch einer einzelnen Kuh, sondern für ein Gemisch der Milch mehrerer Kühe oder mehrerer Ställe, so wie man dieselbe zu Markte bringt, gültig.

2. Versuch. — Die zum ersten Versuche verwendete Milch bleibt im Rahmmesser; man füllt denselben nun genau bis zum Nullpunkte an, lässt 24 Stunden stehen und liest ab. Der Rahm wird dann mit Hülfe eines halbkugelförmigen Löffelchens abgeschöpft und die abgerahmte Milch zum dritten Versuche verwendet.

3. Versuch. — Der dritte Versuch besteht in der Bestimmung des specifischen Gewichtes der abgerahmten Milch. Man sucht dann in der Tafel XI den wirklichen Grad des Lactodensimeters und auf der Scala den entsprechenden Wasserzusatz. Die unverfälschte abgerahmte Milch zeigt 32.5 bis 36.5°.

Im Allgemeinen ist eine als rein verkaufte Milch, welche 34° anzeigt, schon theilweise abgerahmt worden. Jedoch kommt es auch vor, dass solch eine Milch, im Rahmmesser und nach dem Abrahmen mit dem Lactodensimeter geprüft, sich als unverfälscht ergiebt. Es ist demnach rathsam, eine 34grädige Milch nicht unbedingt zu verwerfen, sondern ausser der Lactodensimeterprobe stets noch die Probe im Rahmmesser vorzunehmen. Sobald diese letzte zulässige Grenze aber überschritten wird, hat man es sicher mit einer abgerahmten Milch zu thun und sollte man jede 35° Lactodensimeter wägende Milch entschieden als abgerahmt confisciren.

Es giebt besonders einen Fall, in welchem die Angabe des Lactodensimeters einen Zweifel bestehen lassen kann, wenn nämlich der Rahm theilweise, z. B. nach 10 bis 12 Stunden, abgenommen und durch Wasser ersetzt worden ist. Die abgerahmte kalte Milch

wiegt oft 33° und nach dem Zusatze einer geringen Menge Wasser kann dieselbe auf 30 oder 31° herabgehen, sie würde demnach der Angabe des Lactodensimeters zufolge als „rein und unverfälscht" anzusehen sein. Die Probe mit dem Rahmmesser und das specifische Gewicht der abgerahmten Milch decken aber die Fälschung leicht auf.

Sobald dies irgend möglich, soll der Sachverständige vergleichsweise die Milch untersuchen, sowie sie dem Stalle entstammt. Er lässt dann in seinem Beisein und zu den gewöhnlichen Stunden alle Kühe melken, die Früh- und Abendmilch mischen und entnimmt diesem Gemische die zu analysirende Probe. War die erste Probe unverfälscht, so stimmen beide Analysen vollständig überein, im entgegengesetzten Falle gestattet uns der Vergleich derselben die Natur der Fälschung (Abrahmung, Verdünnung) aufzudecken.

424. — **Zweifelhafte Fälle.** — Wird die Milchprüfung in der beschriebenen Weise ausgeführt, welche von Dr. Müller herrührt, so führt sie fast immer zu einem sicheren Schlusse über die Reinheit oder Verfälschung einer Milch. Es giebt jedoch gewisse Fälle, in welchen die Polizeivorschriften von Paris und Bern, nach unserer Ansicht mit Unrecht, die chemische Analyse vorschreiben, um die Angaben des Lactodensimeters zu controliren. Eine Milch zeigt 27 bis 29° am Lactodensimeter, der Rahmmesser giebt ungefähr 10 % Rahm und die abgerahmte Milch 32 oder nicht einmal 32°. In einem solchen Falle verlangt man die directe Wasser- und Butterbestimmung und betrachtet die Milch als verfälscht, sobald man 90 % Wasser und 3 % Fett erhält. Findet der Chemiker aber 87 % Wasser und 2 bis 2.5 % Fett, ist der Milchverkäufer dann auch noch zu verurtheilen? Nach dem jetzt bestehenden Polizeireglement findet dies in der That statt, nach den Untersuchungen Völcker's aber, welche beweisen, dass eine unverfälschte Milch in gewissen Ställen und bei besonderer Ernährungsweise obige Grenzen erreichen kann, ist in diesem Falle die Möglichkeit einer ungerechten Bestrafung nicht ausgeschlossen. Ich theile vollständig Völcker's und Müller's Ansicht, nach welcher in allen diesen Fällen nur die Controle im Stalle ein gerechtes Urtheil gestattet.

Aus dem Gesagten folgt, dass die Müller'sche Methode, sobald dieselbe im Laboratorium und im Stalle angewendet wird, allein schon genügt, um eine Verfälschung nachzuweisen. Was die Marktpolizei anbelangt, so soll dieselbe die Milch möglichst häufig mittelst des Lactodensimeters prüfen und alle verdächtige Milch,

welche weniger als 29 und mehr als 34 wiegt, einem Sachverständigen zur Untersuchung übergeben. Es ist selbstverständlich, dass eine Milch, selbst wenn sie zwischen 30 und 33° Lactodensimeter zeigt, aber in Bezug auf Geschmack oder Farbe u. s. w. irgendwie auffällige Eigenschaften besitzt, confiscirt und dem Chemiker vorgelegt werden muss.

425. — **Vollständige organische Analyse der Milch.** — Sobald es sich um physiologische Experimente über die Milchproduktion handelt, muss man die Angaben des Lactodensimeters durch die gewichtsanalytische Bestimmung des Wassers, der Gesammttrockensubstanz, des Fettes, des Caseïns, Albumins, des Zuckers und des Gesammtstickstoffs vervollständigen. Wir wollen demnach die Bestimmung dieser Substanzen besprechen.

426. — **Bestimmung des Wassers und der Trockensubstanz.** — Eine Liebig'sche Trockenröhre wird zur Hälfte mit reinem, trocknem, staubfreiem Sande gefüllt und tarirt, dann führt man ungefähr 5 Gr. Milch ein und bestimmt durch Zurückwägen genau das angewendete Gewicht. Hierauf bringt man die Röhre in ein Wasserbad und lässt während 3 bis 4 Stunden einen Wasserstoffstrom durch den Apparat streichen. Wenn nach zweimaligem Wägen das Gewicht der gut abgewischten Röhre bis auf 1 Milligr. constant bleibt, so kann man die Trocknung als beendet betrachten und der Gewichtsverlust entspricht dann dem Wassergehalte der Milch. Durch Differenz erfährt man die Menge der Trockensubstanz.

427. — **Bestimmung des Fettgehaltes.** — Man wägt 20 Gr. Milch und mischt sie mit 8 Gr. Marmorpulver oder mit trocknem, reinem Sand und dampft zur Trockne, indem man sehr langsam erhitzt, damit der grösste Theil des Wassers entwichen ist, bevor die Proteïnkörper coaguliren. Man vermeidet die Abscheidung der Milch an den Rändern der Glasschale, indem man dieselben mit Hülfe eines Glasstabes, den man während der ganzen Dauer der Operation in der Masse lässt, rein hält. Sobald das Gemisch klebrig wird, befördert man die Austrocknung durch fortwährendes Zertheilen der Masse und erhitzt schliesslich im Gay-Lussac'schen Trockenschranke. Der Rückstand wird dann zerrieben, in eine 15 Cm. lange, 1.5 Cm. weite, unten mit einem Baumwollestopfen verschlossene Glasröhre gebracht und sowohl die zum Verdampfen verwendete Schale, als auch der Inhalt der Röhre vollständig mit wasserfreiem Aether erschöpft.

Man kann sich hierzu auch des Schlösing'schen oder eines

anderen Extractionsapparates im kleineren Massstabe bedienen. Schliesslich dampft man mit Vorsicht ab und wägt.

428. — **Bestimmung des Caseïns.** — 25 Cc. Milch werden mit ihrem elffachen Volum Wasser verdünnt und tropfenweise Essigsäure bis zur vollständigen Coagulation zugesetzt. Das Caseïn wird filtrirt, mit Wasser und einigen Tropfen Aether ausgewaschen. Es vereinigt sich dann so vollkommen, dass man es vom Filter loslösen und in einem Extractionsapparate vollständig entfetten kann. Sobald ein Tropfen des ablaufenden Aethers keinen Rückstand mehr hinterlässt, bringt man das Caseïn auf das tarirte Filter zurück, trocknet vollständig und wägt.

429. — **Bestimmung des Albumins.** — Das Filtrat vom Caseïn erhitzt man zum Kochen, sammelt das coagulirte Albumin auf einem gewogenen Filter, trocknet und wägt.

430. — **Bestimmung des Milchzuckers.** — Die von der Caseïn- und Albuminbestimmung herrührende Flüssigkeit enthält allen Milchzucker; man verdünnt sie auf 500 Cc. und behandelt 20 Cc. dieser Lösung mit 10 Cc. alkalischer Kupferlösung und 40 Cc. Wasser so wie dies §§ 305 und folgende angegeben ist. Das ausgeschiedene Kupferoxydul wird nach dem Glühen gewogen und mit 0.452 multiplicirt. Man erfährt auf diese Weise das in 20 Cc. Flüssigkeit (= 0.4 Gr. Milch) erhaltene Gewicht Milchzucker.

431. — **Bestimmung des Stickstoffs.** — Es ist rathsam, zur Controle der Caseïn- und Albuminbestimmung den Stickstoffgehalt direct festzustellen. Zu diesem Zwecke dampft man 20 Gr. Milch, zu der man einige Tropfen Oxalsäure gesetzt hat, in einem ganz dünnen Glasschälchen ab, zerreibt dasselbe sammt seinem Inhalte, mischt mit Natronkalk und verbrennt in der bekannten Weise.

432. — **Bestimmung der Asche.** — 25 Gr. Milch werden, nach Zusatz einiger Tropfen Essigsäure, in einer Platinschale abgedampft, mit Vorsicht eingeäschert und gewogen. Will man die vollständige Analyse der Milchasche vornehmen, so muss man wenigstens ein halbes Liter abdampfen, die Einäscherung im Sauerstoffstrom vornehmen und nach der § 275 angegebenen Methode verfahren.

B. Analyse des Rahmes.

433. — **Zusammensetzung des Rahmes.** — Die zur Analyse der Milch angegebenen Methoden eignen sich ganz gut zur Untersuchung des Rahmes, wir können uns demnach begnügen, hier als Beispiel einige Analysen anzuführen, welche, da dieselben mit Rahm bekannter Herkunft vorgenommen worden sind, als Typen zum Vergleiche dienen können. Die Wiedergabe dieser Analysen scheint mir um so nützlicher, als, soweit mir bekannt, keines der franzözischen Lehrbücher Rahmanalysen enthält. Völcker hat in seiner wichtigen Arbeit über die Milch[1]) eine Reihe Analysen von Rahm veröffentlicht, welchen derselbe mit reiner Milch bereitet hat.

	I.	II.	III.	IV.
Wasser . . .	74.46 %	64 80 %	56.50 %	61.67 %
Fett	18.18	25.40	31.57	33.43
Caseïn . .	2.69	7.61	8.44	2.62
Milchzucker .	4.08			1.56
Asche . . .	0.59	2.19	3.49	0.72
	100	100	100	100
	Stickstoff = 0.43 %		Stickstoff = 0.42.	

I. Rahm nach 15 Stunden Ruhe. 1.0194 bei 62° Fahr.

II. Rahm nach 48 Stunden Ruhe. 1.0127 bei 62° Fahr. Diese Probe wird von Völcker als Typus eines guten Rahmes betrachtet.

III und IV. Rahm nach 48 Stunden. Sehr fettreich.

Martiny hat 1869 folgenden Versuch über den Einfluss, welchen ein Wasserzusatz auf die Menge und Güte des Rahmes ausübt, ausgeführt. 300 Gr. reine Milch von der unten angegebenen Zusammensetzung, ferner ein Gemisch von 150 Gr. Milch und 150 Gr. Wasser wurden während 27 Stunden bei einer Temperatur von 18 bis 20° aufrahmen gelassen. Nach Beendigung des Versuches wurden sowohl Rahm als Milch gewogen, der Rahm analysirt und hierbei folgende Resultate erhalten:

---

1) On Milk. Jour. of the roy. agri. Soc. of Engl. t. XXIV, 1863.

	Reine Milch.	Mit Wasser verdünnte Milch.
Rahm	21.90 Gr.	13.70 Gr.
Abgerahmte Milch	274.00 „	282.10 „
	295.90 Gr.	295.80 Gr.
Verlust durch Verdampfung	4.10 „	4.20 „
	300 Gr.	300 Gr.

Zusammensetzung der angewendeten Milch und des bei beiden Versuchen erhaltenen Rahmes.

	Reine Milch.	Rahm der reinen Milch.	Rahm der verdünnten Milch.
Wasser	86.67 Gr.	52.75 Gr.	64.05 Gr.
Fett	4.04 „	40.20 „	31.48 „
Caseïn	2.30 „	1.06 „	0.87 „
Asche	0 64 „	0.31 „	0.08 „

Alex. Müller (Stockholm), dem wir zahlreiche Untersuchungen über die Milch verdanken, giebt für Milch, abgerahmte Milch und Rahm folgende mittlere Zahlen:

	Milch.	Abgerahmte Milch.	Rahm.
Wasser	86.81 Gr.	89.60 Gr.	52 bis 63 Gr.
Caseïn und Zucker	8.47 „	8.49 „	6.3 bis 7.6 „
Fett	3.97 „	1.19 „	40.6 bis 39.3 „
Asche	0.75 „	0.80 „	0.42 „

Der Chemiker, welcher in einem gegebenen Falle zu entscheiden hätte, ob ein Rahm verfälscht ist, soll, sobald dies irgend thunlich, vergleichsweise einen mit derselben Milch bereiteten Rahm untersuchen, von welcher der verdächtige Rahm herstammt. Zu diesem Behufe muss er eine mittlere Probe der zu verschiedenen Tageszeiten gemolkenen Milch entnehmen und den Rahm selbst bereiten und zwar je nach der Angabe des Verkäufers des confiscirten Rahmes, 24 oder 36 Stunden aufrahmen lassen. Jeder Rahm, welcher weniger als 15 bis 16 % Fett enthält, ist verdächtig, bei 18 bis 25 % ist zur Entscheidung eine vergleichende Untersuchung in der angegebenen Weise vorzunehmen.

Was Verfälschungen, wie Zusatz von Stärkemehl, Mehl u. s. w. anbelangt, so sind dieselben von einem einigermassen geübten Chemiker leicht zu entdecken.

C. Analyse der Butter.

434. — **Zusammensetzung der Butter.** — Die Art und Weise der Fabrikation der Butter ist von ganz bedeutendem Einfluss auf deren Zusammensetzung und die in solchen Gegenden gelegenen Versuchsstationen, wo die Behandlung der Milch und ihrer Produkte noch wenig fortgeschritten ist, können durch die Verbreitung guter Fabrikationsmethoden viel Gutes wirken. Gut bereitete Butter ist nicht nur reicher an Fett, demnach werthvoller, sondern hält sich auch viel länger und wird weniger schnell ranzig, als wasser- und caseïnreiche, d. h. schlecht bereitete. Die der Consummation gelieferte Butter zeigt in ihrer Zusammensetzung die grössten Schwankungen, wie aus folgenden Zahlen hervorgeht, welche man in einschlagenden Fällen consultiren kann:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Fett	79.72	82.70	80.70	90.18	87	85	83
Caseïn . . .	3.38	2.45	2.80	1.87	9 (Caseïn und Wasser)	4	5
Wasser . . .	16.90	14.85	13.50	6.10		10	11
Salz	—	—	3.00	1.85[1]	4	1	1
	100	100	100	100	100	100	100

1. und 2. Englische Butter. — 3. Butter aus Braunschweig. —
4. Butter aus Stockholm. — 5. Butter aus Schleswig. —
6. Butter aus Lothringen. — 7. Butter aus den Vogesen. —

Butter, welche weniger als 78 bis 80 % reines Fett enthält, muss als verdächtig bezeichnet werden. Manche, aus der Schweiz exportirte Butter enthält beträchtliche Mengen fremder Fette (Talg, Schweinefett u. s. w.), deren Anwesenheit man mit Hülfe von Schmelz- und Erstarrungspunktsbestimmungen nachweisen muss. Manchmal kann man schon mit unbewaffnetem Auge die Verfälschung erkennen, indem sich die Trennung der fremden Fette vom Butterfette schon in den Fässern oder Töpfen vollzieht, in welchen die Butter aufbewahrt wird.

435. — **Analyse der Butter. Bestimmung des Wassers.** — In ein Probirröhrchen bringt man ungefähr 20 Gr. Butter, wägt genau, trocknet auf dem Wasserbade und im Gay-Lussac'schen Trockenschranke bis zu constantem Gewicht und erfährt so den Verlust an Wasser.

[1]) Asche.

436. — Bestimmung des Fettes. — Der von der Wasserbestimmung herrührende Rückstand wird in Aether aufgelöst, durch einen heissen Trichter filtrirt, der unlösliche Rückstand bis zum vollständigen Verschwinden des Fettes mit Aether ausgewaschen, das Gesammtvolum der Lösung gemessen, ein Theil abgedampft und gewogen.

437. — Bestimmung des Caseïns und der Asche. — Der in Aether unlösliche Rückstand wird mit Wasser ausgewaschen, getrocknet, gewogen und dann eingeäschert. Auf diese Weise erfährt man die Menge des in 20 Gr. Butter enthaltenen Caseïns und der Asche.

438. — Bestimmung des Zuckers und des Kochsalzes. — Die vom § 437 herrührende wässrige Lösung wird auf ein bestimmtes Volumen gebracht und in einem Theile derselben der Zucker nach § 306 titrirt. In einem anderen Theile bestimmt man das Kochsalz durch Verdampfen oder noch besser das Chlor mittelst einer titrirten Silberlösung.

D. Analyse des Käse.

439. — Zusammensetzung des Käse. — Die Zusammensetzung des Käse ist, je nach seiner Bereitungsweise, grossen Schwankungen ausgesetzt. Der Caseïngehalt variirt von 15 bis 40, sein Fettgehalt von 20 bis 40 %, der Rest besteht aus Wasser, Salz, Milchzucker und den Aschenbestandtheilen der Milch.

440. — Bestimmung des Wassers und des Fettes. — Alex. Müller empfiehlt zur Käseanalyse folgendes Verfahren: Kleine Käsewürfel von 2 bis 5 Gr. Gewicht werden über Schwefelsäure getrocknet und dann in einen kleinen Ballon gebracht, mit 30 Cc. Aether übergossen, mit Hülfe eines Platinspatels zerdrückt und schliesslich gut verschlossen, unter öfterem Umschütteln einige Tage digeriren gelassen. Die ätherische Lösung wird hierauf in einen tarirten Ballon abgelassen und der Destillation unterworfen. Der einmal erschöpfte Rückstand wird getrocknet, dann nochmals mit Aether behandelt, bis sämmtliches Fett aufgelöst worden ist und endlich getrocknet und gewogen. Zieht man die Summe des unlöslichen Rückstandes und des Fettes vom angewendeten Gewichte ab, so erfährt man die Menge des im Käse enthaltenen Wassers.

441. — **Bestimmung des Stickstoffs und der Asche.** — Der von der vorhergehenden Bestimmung herrührende Rückstand bildet eine leicht zerreibliche, poröse Masse, welche man leicht in feines Pulver verwandeln kann, das sich sehr gut zur Stickstoffbestimmung mittelst Natronkalk und zur Einäscherung eignet.

Man kann auch eine directe Aschenbestimmung vornehmen, indem man 2 bis 3 Gr. Käse in einem geräumigen Tiegel einäschert.

442. — **Bestimmung des Zuckers.** — Die Differenz zwischen dem Gewichte der angewendeten Substanz und der Summe des Wassers, des Fettes, des Caseïns und der Asche entspricht, in jungen Käsen wenigstens, dem Milchzuckergehalte. Uebrigens kann man denselben direct in der wässrigen Lösung bestimmen, welche vom Auswaschen des Caseïns § 438 herrührt.

Gewisse sehr alte Käse enthalten veränderliche Mengen von fertiggebildetem Ammoniak. Seine Bestimmung bietet übrigens keine Schwierigkeiten dar, sobald man den Käse mit Kalk zerrieben während 8 bis 10 Tagen im Schlösing'schen Apparate lässt (§ 125).

Die Analyse der Molken, Nebenprodukt der Käsereien, welches in der Ernährung des Schweines mit Vortheil angewendet werden kann, geschieht in gleicher Weise wie die der Milch.

Ein eingehendes Studium der Veränderungen, welche die organischen Substanzen der Milch bei der Bereitung verschiedener Käse erleiden, würde gewiss zu sehr interessanten Resultaten führen, da wir gegenwärtig so viel wie Nichts über den Einfluss wissen, welchen die bei der Käsebereitung auftretenden Gährungen auf den Zucker, das Fett und das Caseïn ausüben.

Anhang.

443. — **Destillirapparat von Th. Schlösing.** — Wenn man genöthigt ist, eine in geringer Menge vorhandene Verbindung, welche in einem grossen Flüssigkeitsvolum aufgelöst ist, zu isoliren, so wendet man gewöhnlich die Verdampfung in einem Glasballon an, der in manchen Fällen mit einem Kühlrohr verbunden wird, oder man dampft in einer Porcellan- oder Platinschale ab. Beide Methoden bieten Uebelstände dar, die Operation dauert lange, die Wasserdämpfe können Substanzen mit sich fortreissen und der

Zutritt der Luft und die hohe Temperatur gewisse in Lösung befindliche Verbindungen verändern (Rübensaft, vegetabilische und animalische Flüssigkeiten u. s. w.). Bei Anwendung von Glasgefässen können übrigens Alkalien und Kieselsäure in Lösung gehen.

Sämmtliche Uebelstände können vermieden werden, sobald man die Verdampfung im luftleeren Raume ausführt und sich des von Schlösing zusammengestellten, in Fig. 46 abgebildeten Apparates bedient, welcher gestattet, ebenso schnell als unter gewöhnlichem Drucke zu destilliren.

Der zwei Liter fassende Ballon b ist bis auf 12 bis 15 Mm. verengt und mit einem Glasrohre verbunden, welches ebenfalls 12 bis 15 Mm. Durchmesser hat und aus drei Theilen T, T' und T'' besteht. Das T-rohr ist einestheils mit einer bis auf den Boden des Ballons b gehenden, in eine Spitze ausgezogenen Röhre, anderntheils mit dem Glasrohre t' verbunden, das bis auf den Boden des Becherglases V herabreicht, in welches man die zu verdampfende Flüssigkeit nach und nach giesst. Eine Klammer gestattet den Kautschuk mehr oder weniger zu öffnen. T'' steht mit einem bleiernen Schlangenrohr S in Verbindung, welches in einem Kühler steckt. Da die Destillation bei möglichst niederer Temperatur ausgeführt werden soll und die Differenz zwischen der Temperatur der Dämpfe und des Kühlwassers sehr gering ist, so muss das Schlangenrohr eine möglichst grosse Oberfläche darbieten; dasselbe ist 10 Meter lang und 18 bis 20 Mm. weit. Bei v befindet sich ein Tubulus, dessen Zweck uns sogleich klar werden wird.

Die Quecksilberpumpe Q, welche mit Hülfe des Rohres q mit dem Kühler in Verbindung gebracht werden kann, braucht man nicht, um die Luftleere herzustellen, was wir auf schnellere Weise erreichen, sondern um dieselbe zu erhalten; sie wirkt demnach wie die Luftpumpe der Vacuumapparate der Zuckerfabriken und sie saugt nicht nur die in b entwickelten Gase, sondern auch die in der Schlange verdichtete Flüssigkeit mit Hülfe des Trichters in den Ballon M. Ein 5 bis 6 Liter grosser, mit einer Glasröhre versehener und auf einem Gasofen befindlicher Glasballon muss in der Nähe des Kühlers befindlich sein, um mit Hülfe von V mit dem Kühlrohre S in Verbindung gebracht werden zu können.

Der Gang des Apparates ist nun einfach folgender:

Man füllt b mit 2- bis 300 Cc. destillirten, B mit 3 Liter gewöhnlichen Wassers, verbindet b mit T, und B mit v. V ist leer, der Quetschhahn geschlossen, der Kühler leer und q losgelöst. Erhitzt man jetzt B und b zum Kochen, so wird zunächst die Luft

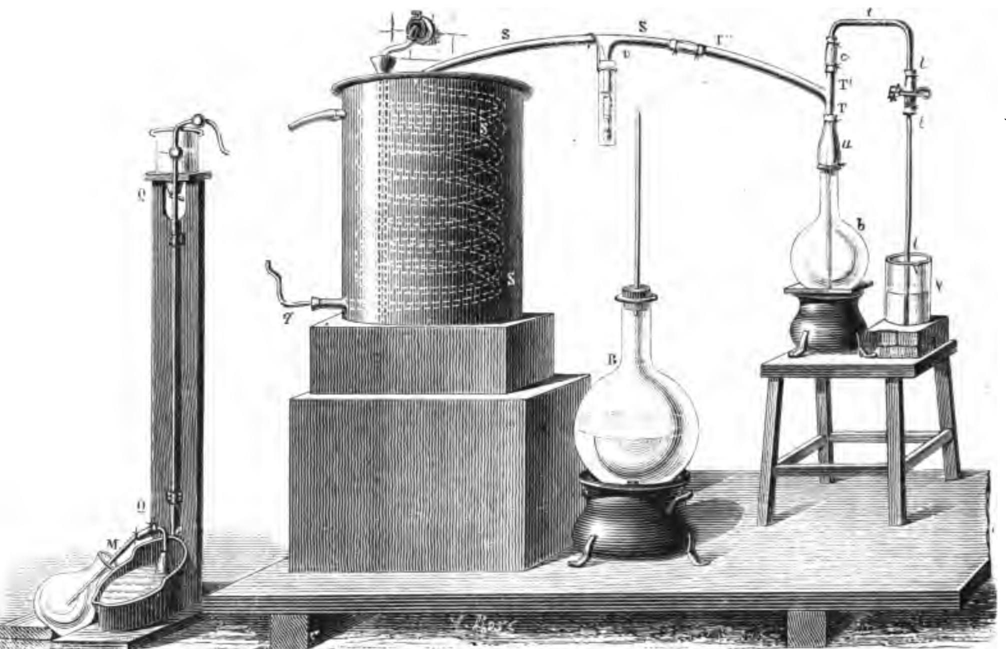


Fig. 46.
Destillationsapparat von Th. Schlösing.

der Ballons, schliesslich die des Schlangenrohres verdrängt und der Dampf am Ende desselben austreten. Hat man nach diesem Momente noch 5 Minuten lang erhitzt, so setzt man q auf, quetscht den Kautschuk v zusammen, entfernt den Ballon b, verschliesst mittelst eines Glasstabes und steckt, um jedes Eindringen der Luft zu vermeiden, den Tubulus in ein mit Wasser gefülltes, an S aufgehängtes Röhrchen. Schliesst man jetzt den Brenner unter b, so ist Alles zum Destilliren fertig.

Der Kühler wird mit kaltem Wasser gefüllt, der Zuflusshahn des kalten Wassers geöffnet, die zu destillirende Flüssigkeit in V gegossen und die Klammer vorsichtig geöffnet. Die Flüssigkeit tritt dann natürlich in den Ballon b. Hat dieselbe das, durch die runde Oeffnung einer Metallplatte, auf welcher der Ballon ruht, bezeichnete Niveau überschritten, so zündet man das Gas unter b wieder an und lässt die Quecksilberpumpe arbeiten. Die Punkte, auf welche der Operateur seine Aufmerksamkeit während des Ganges des Apparates lenken muss, sind: Regelung des Quetschhahnes in der Weise, dass das Niveau in b nahezu constant bleibt, Nachgiessen der zu destillirenden Flüssigkeit in V, Regelung des Quecksilberausflusses, um die Entfernung der Destillationsprodukte zu sichern, und fortwährende Erneuerung des Kühlwassers.

Man kann die Destillation ebenso schnell treiben, wie an der Luft und erreicht bei Anwendung eines 2 Liter grossen Ballons leicht eine Verdampfung von 1 1/2 Liter pro Stunde. Bei manchen Flüssigkeiten wird jedoch die Verdampfung dadurch etwas verzögert, dass sich auf denselben ein dichter Schaum bildet. Wenn man für einen regelmässigen Zufluss der zu destillirenden Flüssigkeit sorgt, so geht das Kochen sehr regelmässig von Statten, da dieselbe genügende Mengen Gas enthält, um die Dampfbildung zu befördern. Man sieht deshalb auch, wie die Spitze der ausgezogenen Röhre der hauptsächlichste Ausgangspunkt der Dampfblasen ist. Es ist sehr eigenthümlich, im Ballon ein heftiges Kochen über einem starken Feuer zu beobachten und beim Anlegen der Hand auf den Ballon eine kaum merkliche Wärmeempfindung zu spüren. Schlösing hat mit diesem Apparate schon wiederholt 5 Liter Sewage in zwei Stunden destillirt, ohne die Temperatur von 28° zu übersteigen, obgleich das Kühlwasser 18° besass, und ohne eine nachweisbare Menge von Ammoniak zu verlieren.

Nähert sich die Destillation ihrem Ende, so vermindert man nach und nach das Feuer und den Zufluss der Flüssigkeit und regelt beides so, dass der Ballon beinahe zur Trockne ist, wenn

der letzte Tropfen Flüssigkeit eintritt. Da auf diese Weise bis zum letzten Augenblicke Flüssigkeit zutropft, so vermeidet man jedes gefährliche Stossen. Um ein zu starkes Erhitzen der im Ballon zurückbleibenden Flüssigkeit zu verhindern, muss man die Heizfläche nach und nach verringern, indem man die b tragende Eisenplatte durch andere Platten mit immer geringerer Oeffnung ersetzt.

Will man die Operation beenden, so entfernt man langsam die Röhre q, um die Luft nach und nach in den Apparat treten zu lassen, trennt den Ballon b von T und entfernt den Rückstand. Der gebildete Absatz haftet dem Glase wenig an; sollte das Loslösen desselben Schwierigkeiten darbieten, so wendet man je nach der Natur der Substanz: Alkalien, Säuren oder gewogenen Sand an.

444. — **Bestimmung der Salpetersäure.** — (Anhang zu § 34, Seite 29.) Führt man die Titrirung unmittelbar nach der Condensation der salpetrigsauren Dämpfe aus, so begeht man insofern einen kleinen Fehler, als die Oxydirung des Stickoxydgases noch nicht vollständig ist und die Untersalpetersäure mit dem Kalke ein alkalisch reagirendes Salz bildet, dass demnach die scheinbare Neutralisation des Lackmus etwas eher eintritt, als der eigentlichen Sättigung entspricht. Da aber nach 24 Stunden die Umwandlung der salpetrigen Säure in Salpetersäure vollständig beendet ist, so genügt es, den Ballon zu verschliessen und am folgenden Tage zu titriren.

Hat man eine Reihe von Bestimmungen auszuführen, so bereitet man sich, um jede Unterbrechung zu vermeiden, eine Anzahl ausgezogener Ballons vor, welche man übrigens der Vorsicht halber mit Schwefelsäure auskochen muss, um jede Spur Alkali des Glases zu entfernen.

445. — **Fuchsinreagenspapier.** — (Anhang zu § 340 S. 264) Lainville und Roy haben ein Reagenspapier, welches dieselben „Papier oenocrine" nennen, patentiren lassen. Seine Anwendung ist sehr einfach. Man taucht dasselbe zwei Sekunden lang in den verdächtigen Wein und vergleichsweise in reinen Wein und lässt dasselbe dann auf weissem Filtrirpapier trocknen. Sehr geringe Mengen Fuchsin färben das Papier mehr oder weniger roth, während der reine Wein demselben eine blaugrüne Farbe verleiht. Dieses sehr einfache Verfahren kann sehr nützliche, vorläufige Angaben machen, dispensirt aber durchaus nicht von der Wollprobe, wenn es sich um eine sichere Nachweisung des Fuchsins handelt.

446. — Verfahren mittelst arseniksauren Natrons. — (Anhang zu § 340.) Lainville und Roy empfehlen ferner zur Auffindung des Fuchsins eine Lösung von dreibasischem, arseniksaurem Natron, welche man durch Auflösen von 250 Gr. des Salzes in ein Liter Wasser erhält.

10 Cc. des Weines werden mit 20 Cc. dieser Lösung und 30 Cc. Wasser versetzt. Ist der Wein rein, so zeigt derselbe eine schmutzig-violette Farbe, der fuchsinirte Wein dagegen wird roth und zwar um so intensiver, je fuchsinreicher derselbe ist.

Tabellen zur Berechnung der Analysen.

Anleitung zur Benutzung dieser Tabellen.

I. — Atomgewichte. —

II. — Tabelle der zur Berechnung der Analysen nöthigen Coëfficienten. — Die zweite Colonne „Gefunden" enthält die Factoren, mit welchen man das durch die Wage gefundene Gewicht einer Substanz multipliciren muss, um das entsprechende Gewicht des gesuchten Körpers zu erhalten. Z. B. 1 Gr. irgend eines Produktes hat 0.241 Gr. $Fe_2O_3 . PO_5$ ergeben, so findet man die diesem Gewichte entsprechende Menge Phosphorsäure durch Multiplication mit 0.47; sie beträgt demnach $0.241 \times 0.47 = 0.11327$.

III. — Tabelle zur Berechnung des dreibasischen Kalkphosphates. — Hat die Analyse eines Superphosphates 13.52 % in Wasser lösliche Phosphorsäure ergeben, so findet man durch Multiplication mit dem Factor 2.1835 die correspondirende Menge an dreibasischem, phosphorsaurem Kalk. Kann man sich mit einem annähernden Resultate begnügen, so bedient man sich der Tabelle III, welche diese Multiplication entbehrlich macht. Ein einfacher Blick auf der Tafel zeigt, dass 13.52 Gr. lösliche Phosphorsäure = 29.5 Gr. dreibasischem Kalkphosphate entsprechen.

IV. — Tabelle zur Berechnung des Ammoniaks, des schwefelsauren Ammoniaks, des salpetersauren Natron's und Kali's aus der Menge des gefundenen Stickstoffs. — Diese Tabelle gestattet die schnelle Berechnung der einem bestimmten Gewichte Stickstoff entsprechenden Gewichtsmenge an Ammoniak, schwefelsaurem Ammoniak, Kali- und Natronsalpeter und zwar von 0.25 zu 0.25.

V. — Tabelle zur Berechnung des Stickstoffs nach der volumetrischen Methode. — Dieselbe enthält am Schlusse eine zur Berechnung nöthige Anleitung.

VI. — Tabelle zur Berechnung der Salpeteranalysen. — Der Gebrauch dieser Tafel erspart jede Rechnung, wenn es sich um Bestimmung des Stickstoffs in Nitraten nach der Schlösing'schen Methode handelt. Dieselbe enthält nur die Werthe für Nitrate über 72 %, da ärmere Produkte im Düngerhandel nicht vorkommen. Die fett gedruckten Zahlen (I. und V. Colonne auf jeder Seite) geben die Menge der Cc. Stickoxydgas an, welche von der durch Eisenchlorid bewirkten Zersetzung von 5 Cc. einer Lösung (66 Gr. salpetersaures Natron, 80 Gr. salpetersaures Kali per Liter) des zu untersuchenden Nitrats herrühren; die am Anfang der Seite befindlichen Zahlen dagegen, die von 5 Cc. Normallösung bei gleicher Temperatur und gleichem Drucke gelieferten Stickoxydmengen.

Ein Beispiel wird den Gang der Berechnung sofort klar machen:

5 Cc. Normallösung von salpetersaurem Natron haben 94 Cc. Stickoxydgas geliefert, 5 Cc. Lösung des zu analysirenden Salzes (66 Gr. per Liter) ergaben bei gleicher Temperatur und gleichem Drucke 85.5 Cc. Stickoxydgas.

Man sucht demnach die Seite der Tabellen auf, welche mit 94 Cc. bezeichnet ist, in der fünften Colonne derselben findet man dann neben 85.5 Cc. die Zahlen 90.95 und 14.981. Das untersuchte Nitrat enthält demnach 90.95 % reines salpetersaures Natron und 14.981 % Stickstoff. Hätte man salpetersaures Kali untersucht und dieselben Zahlen (94 und 85.5 Cc.) erhalten, so enthält dasselbe 90.95 % reines salpetersaures Kali und 12.608 % Stickstoff.

VII.—Tabelle zur Berechnung des Stickstoffs in gemischten Düngern. — Die hierzu bestimmenden Tabellen tragen auf jeder Seite die Inschrift „Salpetersaures Natron", da dieses Salz als Ausgangspunkt bei der Berechnung gewählt worden ist und beginnen mit der Zahl 50 Cc., da wir § 233 angegeben haben, dass man die Concentration der zu analysirenden Flüssigkeit so wählen muss, um wenigstens 50 Cc. Stickoxydgas zu erhalten.

Die Berechnung geschieht in folgender Weise: Nehmen wir an, 20 Cc. der Lösung eines Düngemittels (= 10 Gr. Substanz) hätten 55.5 Stickoxydgas, 5 Cc. der Normallösung, bei gleicher Temperatur und gleichem Drucke, aber 92 Cc. geliefert, so finden wir auf Seite 352 neben 55.5 = die Zahl 32.78895 Milligr., d. h. 20 Cc. unserer Lösung oder 10 Gr. Dünger enthalten 32.78895 Milligr. = 0.328 % Stickstoff in Form von Salpetersäure. Man ersieht aus diesem Beispiele, welche geringe Mengen Salpetersäure diese Methode zu bestimmen gestattet. Wenn nämlich die zur Zersetzung angewendeten 20 Cc. nur einem Gramme Substanz entsprochen hätten und nicht

10 Gr., wie es im ersten Beispiele der Fall war, so hätte man den Stickstoff bis beinahe auf $\frac{1}{10000}$ bestimmt (0.0328 Gr in 100 Gr.).

Es ist hierbei von keinem Einflusse, ob der Stickstoff von Kali- oder Natronsalpeter herrührt, da die Bestimmung des Kali's in der wässrigen Lösung des Düngemittels vorgenommen wird und dasselbe bei der Aufstellung des Geldwerthes besonders berechnet wird.

VIII. und IX. — Tabellen zur Rübenanalyse. — Die erste enthält die durch den Einfluss der Temperatur bedingten Correctionen, die zweite den dem specifischen Gewichte des Saftes annähernd entsprechenden Zuckergehalt.

X. und XI. — Tabelle zur Untersuchung der Milch. — Die Tafel X dient uns zur Berechnung des wirklichen specifischen Gewichtes der nicht abgerahmten Milch, wenn die Angabe des Lactodensimeters bekannt ist.

Die zweite Tafel entspricht dem gleichen Zwecke für die abgerahmte Milch.

I. — Atomgewichte.

Wasserstoff = 1.

Aluminium . .	Al.	13.7	Molybdän . .	Mo.	46.0
Antimon . . .	Sb.	122.0	Natrium . . .	Na.	23.0
Arsen	As.	75.0	Nickel . . .	Ni.	29.5
Baryum . . .	Ba.	68.5	Palladium . .	Pd.	53.3
Blei	Pb.	103.5	Phosphor . .	P.	31.0
Bor	B.	10.9	Platin	Pt.	98.7
Brom	Br.	80.0	Quecksilber . .	Hg.	100.0
Cadmium . .	Cd.	56.0	Rubidium . .	Rb.	85.4
Cäsium . . .	Cs.	133.0	Sauerstoff . .	O.	8.0
Calcium . . .	Ca.	20.0	Schwefel . . .	S.	16.0
Chlor	Cl.	35.5	Selen	Se.	39.7
Chrom . . .	Cr.	26.7	Silber	Ag.	108.0
Eisen	Fe.	28.0	Silicium . . .	Si.	21.0
Fluor	Fl.	19.0	Stickstoff . . .	N.	14.0
Glucinium . .	Gl.	7.0	Strontium . .	Sr.	43.8
Gold	Au.	197.0	Tellur	Te.	64.0
Jod	J.	127.0	Thallium . . .	Tl.	204.0
Kalium . . .	K.	39.1	Titan	Ti.	25.0
Kobalt . . .	Co.	29.5	Uran	Ur.	60.0
Kohlenstoff . .	C.	6.0	Vanadin . . .	Va.	68.6
Kupfer . . .	Cu.	31.7	Wasserstoff . .	H.	1.0
Lithium . . .	Li.	7.0	Wismuth . . .	Bi.	210.0
Magnesium . .	Mg.	12.0	Zink	Zn.	32.6
Mangan . . .	Mn.	27.5	Zinn	Sn.	59.0

II. — Tabelle der zur Berechnung der Analysen nöthigen Coëfficienten.

Gesucht.		Gefunden.	
Aepfelsäure . . .	$C^8H^6O^{10}$.	SO^3	1.675
Ammoniak . . .	NH^3.	$NH^4Cl, PtCl^2$	0.0761
Ammoniak . . .	NH^3.	NH^4Cl.	0.318
Ammoniak . . .	NH^3.	N..	1.214
Ammoniumoxyd .	NH^4O.	$NH^4Cl, PtCl^2$	0.1164
Arseniksäure . .	AsO^5.	AsS^3	0.805
Arsenige Säure .	AsO^3.	AsS^3	0.935
Baryt	BaO.	CO^2	3.477
Baryt	BaO.	BaO, CO^2	0.777
Baryt	BaO.	BaO, SO^3	0.657
Blei	Pb.	PbO, SO^3	0.683
Calcium	Ca.	CaO	0.7142
Chlor	Cl.	AgCl	0.247
Chlorkalium . .	KCl.	$KCl, PtCl^2$	0.305
Eisen	Fe.	FeO	0.778
Eisen	2 Fe.	Fe^2O^3	0.700
Eisen	Fe.	$NH^4O, SO^3 + FeO, SO^3 + 6aq.$.	0.143
Eisenoxyd . . .	Fe^2O^3.	2 FeO	1.111
Eisenoxyd . . .	Fe^2O^3.	Fe^2O^3, PO^5	0.530
Eisenoxydul . .	2 FeO.	Fe^2O^3	0.900
Essigsäure . . .	$C^4H^4O^4$.	SO^3	1.500
Essigsäure . . .	$C^4H^4O^4$.	CO^2	1.364
Humus		CO^2	0.471
Humus		C	1.724
Kali	KO.	KCl	0.632
Kali	KO.	$KCl, PtCl^2$	0.193
Kali	KO.	CO^2	2.141
Kali	KO.	SO^3	1.178

Tabelle der zur Berechnung der Analysen nöthigen Coëfficienten.

Gesucht.		Gefunden.	
Kali	KO.	KO, SO^3	0.541
Kalk	CaO.	CO^2	1.273
Kalk	CaO.	CaO, CO^2	0.560
Kalk	CaO.	CaO, SO^3	0.412
Kohlenstoff	C.	CO^2	0.273
Kohlensäure	CO^2.	CaO, CO^2	0.440
Kohlensäure	CO^2.	BaO, CO^2	0.223
Kohlensäure	CO^2.	PbO, CO^2	0.165
Kohlensaures Kali	KO, CO^2.	CO^2	3.142
Kohlensaures Kali	KO, CO^2.	SO^3	1.728
Kohlensaurer Kalk	CaO, CO^2.	SO^3	2.273
Kohlens. Magnesia	MgO, CO^2.	CO^2	1.909
Kohlens. Magnesia	$2\,(MgO, CO^2)$.	$2\,MgO, PO^5$	0.757
Kohlens. Natron	NaO, CO^2.	CO^2	2.409
Kohlens. Natron	NaO, CO^2.	SO^3	1.325
Kupfer	Cu.	CuO	0.798
Magnesia	$2\,MgO$.	$2\,MgO, PO^5$	0.360
Magnesia	MgO.	MgO, SO^3	0.334
Manganhyperoxyd	MnO^2.	$Mn^3\,O^4$	1.035
Manganoxydul	$3\,MnO$.	$Mn^3\,O^4$	0.930
Milchzucker	$C^{12}H^{11}O^{11}+HO$.	$C^{12}\,H^{12}\,O^{12}$	1.000
Natron	NaO.	$NaCl$	0.530
Natron	NaO.	NaO, CO^2	0.585
Natron	NaO.	NaO, NO^5	0.365
Natron	NaO.	NaO, SO^3	0.437
Phosphorsäure	PO^5.	Fe^2O^3, PO^5	0.470
Phosphorsäure	PO^5.	$Al^2\,O^3, PO^5$	0.582
Phosphorsäure	PO^5.	$2\,MgO, PO^5$	0.640

Tabelle der zur Berechnung der Analysen nöthigen Coëfficienten.

Gesucht.		Gefunden.	
Phosphorsäure .	. PO^5.	3 CaO, PO^5	. 0.458
Proteïnstoffe .	.	N	. 6.250
Rohrzucker . .	. $C^{12}H^{11}O^{11}$	$C^{12}H^{12}O^{12}$	. 0.950
Rohrzucker . .	. $C^{12}H^{11}O^{11}$	CuO	. 0.430
Salpetersäure .	. NO^5.	NH^3	. 3.176
Salpetersäure .	. NO^5.	2 CO^2	. 1.228
Salpetersäure .	. NO^5.	SO^3	. 1.350
Salpetersäure .	. NO^5.	N	. 3.857
Salzsäure . .	. HCl.	CO^2	. 0.830
Salzsäure . .	. HCl.	SO^3	. 0.912
Salzsäure . .	. HCl.	AgCl	. 0.2542
Schwefelsäure .	. SO^3.	$C^2O^3 + 3$ HO . . .	. 0.635
Schwefelsäure .	. SO^3.	BaO, SO^3	. 0.343
Schwefels. Kalk	. CaO, SO^3.	CaO, CO^2	. 1.320
Schwefels. Kalk	. CaO, SO^3.	SO^3	. 1.700
Silber	. Ag.	AgCl	0.753
Silberoxyd . .	. AgO.	AgCl	. 0.8085
Stärkemehl . .	. $C^{12}H^{10}O^{10}$.	$C^{12}H^{12}O^{12}$	. 0.900
Stickstoff . .	. N.	NH^3	. 0.823
Stickstoff . .	. N.	$NH^4Cl, PtCl^2$	. 0.0627
Stickstoff . .	. N.	SO^3	. 0.350
Stickstoff . .	. N.	Pt	. 0.1415
Traubenzucker .	. $C^{12}H^{12}O^{12}$.	CuO, SO^3 + 5 aq. . .	. 0.144
Traubenzucker .	. $C^{12}H^{12}O^{12}$.	5 CuO	. 0.453
Weinsäure . .	. $C^8H^6O^{12}$.	SO^3	. 1.875
Zink	. Zn.	ZnO	. 0.803

III. — Tabelle zur Berechnung des dreibasischen Phosphorsauren Kalkes.

1	2.183	34	74.222	67	146.261
2	4.367	35	76.405	68	148.444
3	6.549	36	78.488	69	150.627
4	8.732	37	80.771	70	152.810
5	10.915	38	82.954	71	154.993
6	13.098	39	85.137	72	157.176
7	15.281	40	87.320	73	159.359
8	17.468	41	89.503	74	161.542
9	19.647	42	91.686	75	163.725
10	21.830	43	93.869	76	165.908
11	24.013	44	96.052	77	168.091
12	26.196	45	98.235	78	170.274
13	28.379	46	100.418	79	172.457
14	30.562	47	102.601	80	174.640
15	32.745	48	104.784	81	176.823
16	34.928	49	106.967	82	179.006
17	37.711	50	109.150	83	181.189
18	39.294	51	111.353	84	183.372
19	41.477	52	113.516	85	185.555
20	43.660	53	115.699	86	187.738
21	45.863	54	117.882	87	189.921
22	48.026	55	120.065	88	192.104
23	50.209	56	122.248	89	194.287
24	52.392	57	124.431	90	196.470
25	54.575	58	126.614	91	198.653
26	56.758	59	128.797	92	200.836
27	58.941	60	130.980	93	203.019
28	61.124	61	133.163	94	205.202
29	63.307	62	135.346	95	207.385
30	65.490	63	137.529	96	209.568
31	67.673	64	139.712	97	211.751
32	69.856	65	141.895	98	213.934
33	72.039	66	144.078	99	216.117

IV. — Tabelle zur Berechnung des Ammoniaks, Schwefelsauren Ammoniaks, Natron- und Kalisalpeters.

Stickstoffgehalt %	NH_3 %	$NH_4O.SO_3$ %	$NaO.NO_5$ %	$KO.NO_5$ %	Stickstoffgehalt %
1.00	1.214	4.714	6.072	7.219	1.00
1.25	1.516	5.892	7.589	9.024	1.25
1.50	1.821	7.071	9.107	10.829	1.50
1.75	2.123	8.249	10.625	12.634	1.75
2.00	2.429	9.428	12.143	14.439	2.00
2.25	2.703	10.606	13.661	16.244	2.25
2.50	3.036	11.785	15.179	18.049	2.50
2.75	3.331	12.963	16.697	19.854	2.75
3.00	3.643	14.142	18.215	21.659	3.00
3.25	3.945	15.320	19.733	23.464	3.25
3.50	4.250	16.449	21.251	25.269	3.50
3.75	4.552	17.677	22.768	27.074	3.75
4.00	4.857	18.856	24.286	28.879	4.00
4.25	5.159	20.034	25.804	30.684	4.25
4.50	5.464	21.213	27.322	32.489	4.50
4.75	5.766	22.391	28.840	34.294	4.75
5.00	6.071	23.570	30.358	36.099	5.00
5.25	6.373	24.748	31.876	37.904	5.25
5.50	6.679	25.927	33.394	39.709	5.50
5.75	6.981	27.105	34.912	41.514	5.75
6.00	7.286	28.284	36.430	43.319	6.00
6.25	7.588	29.462	37.947	45.124	6.25
6.50	7.893	30.641	39.465	46.929	6.50
6.75	8.195	31.819	40.983	48.734	6.75
7.00	8.500	32.998	42.501	50.539	7.00
7.25	8.802	34.176	44.019	52.344	7.25
7.50	9.107	35.355	45.537	54.149	7.50
7.75	9.409	36.533	47.055	55.954	7.75

Tabelle zur Berechnung des Ammoniaks, Schwefelsauren Ammoniaks, Natron- und Kalisalpeters.

Stickstoffgehalt %	NH_3 %	$NH_4O.SO_3$ %	$NaON.O_5$ %	$KO.NO_5$ %	Stickstoffgehalt %
8.00	9.714	37.712	48.573	57.759	8.00
8.25	10.017	38.890	50.091	59.564	8.25
8.50	10.321	40.069	51.609	61.369	8.50
8.75	10.624	41.247	53.126	63.174	8.75
9.00	10.929	42.426	54.644	64.979	9.00
9.25	11.231	43.604	56.162	66.784	9.25
9.50	11.536	44.783	57.680	68.589	9.50
9.75	11.838	45.961	59.198	70.394	9.75
10.00	12.143	47.140	60.716	72.199	10.00
10.25	12.445	48.318	62.234	74.004	10.25
10.50	12.750	49.497	63.752	75.809	10.50
10.75	13.053	50.675	65.270	77.614	10.75
11.00	13.357	51.854	66.788	79.419	11.00
11.25	13.660	53.032	68.305	81.224	11.25
11.50	13.964	54.211	69.823	83.029	11.50
11.75	14.267	55.389	71.341	84.834	11.75
12.00	14.572	56.568	72.859	86.639	12.00
12.25	14.874	57.746	74.377	88.444	12.25
12.50	15.179	58.925	75.895	90.249	12.50
12.75	15.481	60.103	77.413	92.054	12.75
13.00	15.786	61.282	78.931	93.859	13.00
13.25	16.089	62.460	80.449	95.664	13.25
13.50	16.393	63.639	81.967	97.469	13.50
13.75	16.696	64.817	83.484	99.274	13.75
14.00	17.000	66.996	85.002	—	14.00
14.25	17.303	67.174	86.520	—	14.25
14.50	17.607	68.353	88.038	—	14.50

Tabelle zur Berechnung des Ammoniaks, Schwefelsauren Ammoniaks, Natron- und Kalisalpeters.

Stickstoffgehalt %	NH_3 %	$NH_4O.SO_3$ %	$NaO.NO_5$ %	$KO.NO_5$ %	Stickstoffgehalt %
14.75	17.910	69.531	89.556	—	14.75
15.00	18.214	70.716	91.074	—	15.00
15.25	18.517	71.888	92.592	—	15.25
15,50	18.822	73.067	94.100	—	15.50
15.75	19.125	74.245	95.628	—	15.75
16.00	19.429	75.424	97.146	—	16.00
16.25	19.732	76.602	98.663	—	—
16.50	20.036	77,781	—	—	—
16.75	20.339	78.959	—	—	—
17.00	20.643	80.138	—	—	—
17.25	20.946	81.316	—	—	—
17.50	21.250	82.495	—	—	—
17.75	21.553	83.673	—	—	—
18.00	21.857	84.852	—	—	—
18.25	22.161	86.030	—	—	—
18.50	22.464	87.209	—	—	—
18.75	22.768	88.387	—	—	—
19.00	23.072	89.566	—	—	—
19.25	23.375	90.744	—	—	—
19.50	23.679	91,923	—	—	—
19.75	23.982	93.101	—	—	—
20.00	24.286	94.280	—	—	—
20.25	24.589	95,458	—	—	—
20.50	24.893	96.637	—	—	—
20.75	25.197	97.815	—	—	—
21.00	25.500	98.994	—	—	—
21.21	25.755	100.000	—	—	—

V. — Berechnung des Stickstoffs nach der volumetrischen Methode.

T.	Coëfficient.	T.	Coëfficient.
0°	0.00000165289	16°	0.00000156121
1	0.00000164685	17	0.00000155582
2	0 00000164085	18	0.00000155047
3	0.00000163489	19	0.00000154515
4	0.00000162898	20	0.00000153986
5	0.00000162311	21	0.00000153462
6	0.00000161728	22	0.00000152941
7	0.00000161149	23	0.00000152423
8	0.00000160574	24	0.00000151909
9	0.00000160004	25	0.00000151398
10	0.00000159438	26	0.00000150891
11	0.00000158875	27	0.00000150387
12	0.00000158317	28	0.00000149887
13	0.00000157762	29	0.00000149389
14	0.00000157211	30	0.00000148896
15	0.00000156665		

Um die ziemlich langwierige Berechnung des nach der volumetrischen Methode erhaltenen Stickstoffvolumens zu umgehen, hat Brown (Journ. of the chim. Soc. 2° S. t. III. p. 210) eine Tafel ausgerechnet, welche für 0 bis 30°, die aus der Formel:

$$\frac{0.0012562}{(1 + 0.00367\ T)\ 760}$$

abgeleiteten Coëfficienten bis auf 11 Decimalen enthält.

Um das Stickstoffvolum in Gramme zu verwandeln, hat man nur nöthig die gefundenen C. c. mit dem Luftdrucke, und das Product mit dem der Temperatur entsprechenden Coëfficienten der obigen Tabelle zu multipliciren. Man hätte z. B. 53 C. c. Stickstoff bei 15° C. und 743.3 m. m. Druck erhalten, dieselben entsprechen:

$$53 \times 743.3 \times 0.00000156665 = 0.061718.\ \text{gr. Stickstoff.}$$

VI. — Tabelle zur Berechnung der Nitrate.

5 C.c. Normallösung geben 90 C.c. Stickoxydgas.

NO_2 in C.c.	Reines Nitrat %	Stickstoff in %		NO_2 in C.c.	Reines Nitrat %	Stickstoff in %	
		im $NaO\ NO_5$	im $KO\ NO_5$			im $NaO\ NO_5$	im $KO\ NO_5$
65.0	72.22	11.895	10.010	77.5	86.11	14.182	11.934
65.5	72.77	- 986	- 087	78.0	86.66	- 274	12.011
66.0	73.33	12.078	- 164	78.5	87.22	- 365	- 088
66.5	73.88	- 169	- 241	79.0	87.77	- 457	- 165
67.0	74.44	- 261	- 318	79.5	88.33	- 548	- 241
67.5	74.99	- 352	- 395	80.0	88.88	- 640	- 318
68.0	75.55	- 444	- 472	80.5	89.44	- 731	- 395
68.5	76.11	- 535	- 549	81.0	89.99	- 823	- 472
69.0	76.66	- 627	- 626	81.5	90.55	- 914	- 549
69.5	77.22	- 718	- 703	82.0	91.11	15.006	- 626
70.0	77.77	- 810	- 780	82.5	91.66	- 097	- 703
70.5	78.33	- 901	- 857	83.0	92.22	- 189	- 780
71.0	78.88	- 993	- 934	83.5	92.77	- 280	- 857
71.5	79.44	13.084	11.010	84.0	93.33	- 372	- 934
72.0	79.99	- 176	- 087	84.5	93.88	- 463	13.011
72.5	80.55	- 267	- 164	85.0	94.44	- 555	- 088
73.0	81.11	- 359	- 241	85.5	94.99	- 646	- 165
73.5	81.66	- 450	- 318	86.0	95.55	- 738	- 241
74.0	82.22	- 542	- 395	86.5	96.11	- 829	- 318
74.5	82.77	- 633	- 472	87.0	96.66	- 921	- 395
75.0	83.33	- 725	- 549	87.5	97.22	16.012	- 472
75.5	83.88	- 816	- 626	88.0	97.77	- 104	- 549
76.0	84.44	- 908	- 703	88.5	98.33	- 195	- 626
76.5	84.99	- 999	- 780	89.0	98.88	- 287	- 703
77.0	85.55	14.091	- 857	89.5	99.44	- 378	- 780

Tabelle zur Berechnung der Nitrate.

5 C.c. Normallösung geben 90,5 C.c. Stickoxydgas.

NO_2 in C.c.	Reines Nitrat %	Stickstoff in % im $NaO\ NO_5$	Stickstoff in % im $KO\ NO_5$	NO_2 in C.c.	Reines Nitrat %	Stickstoff in % im $NaO\ NO_5$	Stickstoff in % im $KO\ NO_5$
65.5	72.37	11.920	10.032	78.0	86.18	14.195	11.946
66.0	72.92	12.011	- 108	78.5	86.74	- 286	12.023
66.5	73.48	- 102	- 185	79.0	87.29	- 377	- 099
67.0	74.03	- 193	- 261	79.5	87.84	- 468	- 176
67.5	74.58	- 284	- 338	80.0	88.39	- 559	- 253
68.0	75.13	- 375	- 415	80.5	88.95	- 650	- 329
68.5	75.69	- 466	- 491	81.0	89.50	- 741	- 406
69.0	76.24	- 556	- 568	81.5	90.05	- 832	- 482
69.5	76.79	- 648	- 644	82.0	90.60	- 923	- 559
70.0	77.34	- 739	- 721	82.5	91.16	15.014	- 635
70.5	77.90	- 830	- 797	83.0	91.71	- 105	- 712
71.0	78.45	- 921	- 874	83 5	92.26	- 196	- 789
71.5	79.00	13.012	- 951	84.0	92.81	- 287	- 865
72.0	79.55	- 103	11.027	84.5	93.36	- 378	- 942
72.5	80.11	- 194	- 104	85.0	93.92	- 469	13.018
73.0	80.66	- 285	- 180	85.5	94.47	- 560	- 095
73.5	81.21	- 376	- 257	86.0	95.02	- 651	- 172
74.0	81.76	- 467	- 334	86.5	95.57	- 742	- 248
74.5	82.32	- 558	- 410	87.0	96.13	- 833	- 325
75.0	82.87	- 649	- 487	87.5	96.68	- 924	- 401
75.5	83.42	- 740	- 563	88.0	97.23	16.015	- 478
76.0	83.97	- 831	- 640	88.5	97.78	- 106	- 554
76.5	84.53	- 922	- 716	89.0	98.34	- 197	- 631
77.0	85.08	14.013	- 793	89.5	98.89	- 288	- 708
77.5	85.63	- 104	- 870	90.0	99.44	- 397	- 784

Tabelle zur Berechnung der Nitrate.

5 C.c. Normallösung geben 91 C.c. Stickoxydgas.

NO_2 in C.c.	Reines Nitrat %	Stickstoff in % im $NaO\ NO_5$	Stickstoff in % im $KO\ NO_5$	NO_2 in C.c.	Reines Nitrat %	Stickstoff in % im $NaO\ NO_5$	Stickstoff in % im $KO\ NO_5$
66.0	72.52	11.945	10.053	78.5	86.26	14.208	11.957
66.5	73.07	12.035	- 129	79.0	86.81	- 298	12.033
67.0	73.62	- 126	- 205	79.5	87.36	- 389	- 109
67.5	74.17	- 217	- 281	80.0	87.91	- 479	- 185
68.0	74 72	- 307	- 357	80.5	88.46	- 570	- 262
68.5	75.27	- 398	- 434	81.0	89.01	- 660	- 338
69.0	75.82	- 488	- 510	81.5	89.56	- 751	- 414
69.5	76.37	- 579	- 586	82.0	90.10	- 841	- 490
70.0	76.92	- 669	- 662	82.5	90.65	- 932	- 566
70.5	77.47	- 760	- 738	83.0	91.20	15.022	- 642
71.0	78.02	- 850	- 814	83.5	91.75	- 113	- 719
71.5	78.57	- 941	- 891	84.0	92.30	- 203	- 795
72.0	79.12	13.031	- 967	84.5	92.85	- 294	- 871
72.5	79.67	- 122	11.043	85.0	93.40	- 384	- 947
73.0	80.21	- 212	- 119	85.5	93.95	- 475	13.023
73.5	80.76	- 303	- 195	86.0	94.50	- 567	- 099
74.0	81.31	- 393	- 271	86.5	95.05	- 656	- 176
74.5	81.86	- 484	- 348	87.0	95.60	- 746	- 252
75.0	82.41	- 574	- 424	87.5	96.15	- 835	- 328
75.5	82.96	- 665	- 500	88.0	96.70	- 927	- 404
76.0	83.51	- 755	- 576	88.5	97.25	16.018	- 480
76.5	84.06	- 846	- 652	89.0	97.80	- 108	- 556
77.0	84.61	- 936	- 728	89.5	98.35	- 199	- 633
77.5	85.16	14.027	- 805	90.0	98.90	- 289	- 709
78.0	85.71	- 117	- 881	90.5	99.45	- 380	- 785

Tabelle zur Berechnung der Nitrate.

5 C.c. Normallösung geben 91,5 C.c. Stickoxydgas.

NO_2 in C.c.	Reines Nitrat %	Stickstoff in % im $NaO\,NO_5$	Stickstoff in % im $KO\,NO_5$	NO_2 in C.c.	Reines Nitrat %	Stickstoff in % im $NaO\,NO_5$	Stickstoff in % im $KO\,NO_5$
63.5	72.67	11.970	10.073	79.0	86.33	14.220	11.967
67.0	73.22	12.060	- 149	79.5	86.88	- 310	12.04[illegible]
67.5	73.77	- 150	- 225	80.0	87.43	- 400	- 119
68.0	74.31	- 240	- 301	80.5	87.97	- 490	- 195
68.5	74.86	- 330	- 376	81.0	88.52	- 580	- 270
69.0	75.40	- 420	- 452	81.5	89.07	- 670	- 346
69.5	75.95	- 510	- 528	82.0	89.61	- 760	- 422
70.0	76.50	- 600	- 604	82.5	90.16	- 850	- 498
70.5	77.04	- 690	- 679	83.0	90.70	- 940	- 573
71.0	77.59	- 780	- 755	83.5	91.25	15.030	- 649
71.5	78.14	- 870	- 831	84.0	91.80	- 120	- 725
72.0	78.68	- 960	- 907	84.5	92.34	- 210	- 801
72.5	79.23	13.050	- 983	85.0	92.89	- 300	- 876
73.0	79.78	- 140	11.058	85.5	93.44	- 390	- 952
73.5	80.32	- 230	- 134	86.0	93.98	- 480	13.028
74.0	80.87	- 320	- 210	86.5	94.53	- 570	- 104
74.5	81.42	- 410	- 286	87.0	95.08	- 660	- 179
75.0	81.96	- 500	- 361	87.5	95.62	- 750	- 255
75.5	82.51	- 590	- 437	88.0	96.17	- 840	- 313
76.0	83.05	- 680	- 513	88.5	96.72	- 930	- 407
76.5	83.60	- 770	- 589	89.0	97.26	16.020	- 482
77.0	84.15	- 860	- 664	89.5	97.81	- 110	- 558
77.5	84.69	- 950	- 740	90.0	98.36	- 200	- 634
78.0	85.24	14.040	- 816	90.5	98.90	- 290	- 710
78.5	85.79	- 130	- 892	91.0	99.45	- 380	- 785

Tabelle zur Berechnung der Nitrate.

5 C.c. Normallösung geben 92 C.c. Stickoxydgas.

NO_2 in C.c.	Reines Nitrat %	Stickstoff in % im NaO NO_5	Stickstoff in % im KO NO_5	NO_2 in C.c.	Reines Nitrat %	Stickstoff in % im NaO NO_5	Stickstoff in % im KO NO_5
67.0	72.82	11.994	10.094	79.5	86.41	14.232	11.977
67.5	73.36	12.084	- 169	80.0	86.95	- 322	12.053
68.0	73.91	- 173	- 245	80.5	87.49	- 411	- 128
68.5	74.45	- 263	- 320	81.0	88.04	- 501	- 203
69.0	74.99	- 352	- 395	81.5	88.58	- 590	- 279
69.5	75.54	- 442	- 471	82.0	89.12	- 680	- 354
70.0	76.08	- 531	- 546	82.5	89.67	- 769	- 429
70.5	76.62	- 621	- 621	83.0	90.21	- 859	- 505
71.0	77.17	- 710	- 697	83.5	90.76	- 948	- 580
71.5	77.71	- 800	- 772	84.0	91.30	15.038	- 655
72.0	78.26	- 889	- 847	84.5	91.84	- 127	- 731
72.5	78.80	- 979	- 923	85.0	92.39	- 217	- 806
73.0	79.34	13.068	- 998	85.5	92.93	- 306	- 881
73.5	79.89	- 158	11.073	86.0	93.47	- 396	- 957
74.0	80.43	- 247	- 149	86.5	94.02	- 485	13.032
74.5	80.97	- 337	- 224	87.0	94.56	- 575	- 107
75.0	81.52	- 426	- 299	87.5	95.10	- 664	- 183
75.5	82.06	- 516	- 375	88.0	95.65	- 754	- 258
76.0	82.60	- 605	- 450	88.5	96.19	- 843	- 333
76.5	83.15	- 695	- 525	89.0	96.73	- 933	- 409
77.0	83.69	- 784	- 601	89.5	97.28	16.022	- 484
77.5	84.23	- 874	- 676	90.0	97.82	- 112	- 559
78.0	84.78	- 964	- 751	90.5	98.36	- 201	- 635
78.5	85.32	14.053	- 827	91.0	98.91	- 291	- 710
79.0	85.86	- 143	- 902	91.5	99.45	- 380	- 785

Tabelle zur Berechnung der Nitrate.

5 C.c. Normallösung geben 92,5 C.c. Stickoxydgas.

NO_2 in C.c.	Reines Nitrat %	Stickstoff in % im $NaO\,NO_5$	Stickstoff in % im $KO\,NO_5$	NO_2 in C.c.	Reines Nitrat %	Stickstoff in % im $NaO\,NO_5$	Stickstoff in % im $KO\,NO_5$
67.5	72.97	12.018	10.114	**80.0**	86.48	14.244	11.987
68.0	73.51	- 107	- 189	**80.5**	87.02	- 333	12.062
68.5	74.05	- 196	- 264	**81.0**	87.56	- 422	- 137
69.0	74.59	- 285	- 339	**81.5**	88.10	- 511	- 212
69.5	75.13	- 374	- 414	**82.0**	88.64	- 600	- 287
70.0	75.67	- 463	- 489	**82.5**	89.18	- 689	- 362
70.5	76.21	- 552	- 564	**83.0**	89.72	- 778	- 437
71.0	76.75	- 642	- 639	**83.5**	90.27	- 867	- 512
71.5	77.29	- 731	- 714	**84.0**	90.81	- 956	- 587
72.0	77.83	- 820	- 789	**84.5**	91.35	15.045	- 662
72.5	78.37	- 909	- 864	**85.0**	91.89	- 134	- 737
73.0	78.91	- 998	- 938	**85.5**	92.43	- 223	- 811
73.5	79.45	13.087	11.013	**86.0**	92.97	- 312	- 886
74.0	79.99	- 176	- 088	**86.5**	93.51	- 401	- 961
74.5	80.54	- 265	- 163	**87.0**	94.05	- 490	13.036
75.0	81.08	- 354	- 238	**87.5**	94.59	- 579	- 111
75.5	81.62	- 443	- 313	**88.0**	95.13	- 668	- 186
76.0	82.16	- 532	- 388	**88.5**	95.67	- 757	- 261
76.5	82.70	- 621	- 463	**89.0**	96.21	- 846	- 336
77.0	83.24	- 710	- 538	**89.5**	96.75	- 935	- 411
77.5	83.78	- 799	- 613	**90.0**	97.29	16.024	- 486
78.0	84.32	- 888	- 688	**90.5**	97.83	- 113	- 561
78.5	84.86	- 977	- 763	**91.0**	98.37	- 202	- 636
79.0	85.40	14.066	- 838	**91.5**	98.91	- 291	- 711
79.5	85.94	- 155	- 912	**92.0**	99.45	- 380	- 785

Tabelle zur Berechnung der Nitrate.

5 C.c. Normallösung geben 93 C.c. Stickoxydgas.

NO_2 in C.c.	Reines Nitrat %	Stickstoff in % im $NaO\,NO_5$	Stickstoff in % im $KO\,NO_5$	NO_2 in C.c.	Reines Nitrat %	Stickstoff in % im $NaO\,NO_5$	Stickstoff in % im $KO\,NO_5$
68.0	73.11	12.042	10.134	**80.5**	86.55	14.255	11.997
68.5	73.65	- 131	- 209	**81.0**	87.09	- 344	12.072
69.0	74.19	- 219	- 283	**81.5**	87.63	- 433	- 146
69.5	74.73	- 308	- 358	**82.0**	88.17	- 521	- 221
70.0	75.26	- 396	- 432	**82.5**	88.70	- 610	- 295
70.5	75.80	- 485	- 507	**83.0**	89.24	- 698	- 370
71.0	76.34	- 573	- 581	**83.5**	89.78	- 787	- 444
71.5	76.88	- 662	- 656	**84.0**	90.32	- 875	- 519
72.0	77.41	- 750	- 731	**84.5**	90.86	- 964	- 593
72.5	77.95	- 839	- 805	**85.0**	91.39	15.052	- 668
73.0	78.49	- 928	- 880	**85.5**	91.93	- 141	- 742
73.5	79.03	13.016	- 954	**86.0**	92.47	- 229	- 817
74.0	79.56	- 105	11.029	**86.5**	93.01	- 318	- 891
74.5	80.10	- 193	- 103	**87.0**	93.54	- 406	- 966
75.0	80.64	- 282	- 178	**87.5**	94.08	- 495	13.040
75.5	81.18	- 370	- 252	**88.0**	94.62	- 583	- 115
76.0	81.71	- 459	- 327	**88.5**	95.16	- 672	- 189
76.5	82.25	- 547	- 401	**89.0**	95.69	- 760	- 264
77.0	82.79	- 636	- 476	**89.5**	96.23	- 849	- 338
77.5	83.33	- 724	- 550	**90.0**	96.77	- 938	- 413
78.0	83.87	- 813	- 625	**90.5**	97.31	16.026	- 487
78.5	84.40	- 901	- 699	**91.0**	97.84	- 115	- 562
79.0	84.94	- 990	- 774	**91.5**	98.38	- 203	- 636
79.5	85.48	14.078	- 848	**92.0**	98.92	- 292	- 711
80.0	88.02	- 167	- 923	**92.5**	99.46	- 380	- 785

Tabelle zur Berechnung der Nitrate.

5 C.c. Normallösung geben 93,5 C.c. Stickoxydgas.

NO_2 in C.c.	Reines Nitrat %	Stickstoff in % im $NaO\,NO_5$	Stickstoff in % im $KO\,NO_5$	NO_2 in C.c.	Reines Nitrat %	Stickstoff in % im $NaO\,NO_5$	Stickstoff in % im $KO\,NO_5$
68.5	73.26	12.066	10.154	81.0	86.63	14.267	12.007
69.0	73.79	- 154	- 229	81.5	87.16	- 355	- 081
69.5	74.33	- 242	- 303	82.0	87.69	- 443	- 155
70.0	74.86	- 330	- 377	82.5	88.23	- 531	- 229
70.5	75.40	- 418	- 451	83.0	88.76	- 619	- 303
71.0	75.93	- 506	- 525	83.5	89.30	- 707	- 377
71.5	76.46	- 594	- 599	84.0	89.83	- 795	- 451
72.0	77.00	- 682	- 673	84.5	90.37	- 883	- 525
72.5	77.53	- 770	- 747	85.0	90.90	- 971	- 599
73.0	78.07	- 858	- 821	85.5	91.44	15.059	- 673
73.5	78.60	- 946	- 895	86.0	91.97	- 147	- 748
74.0	79.14	13.034	- 969	86.5	92.51	- 235	- 822
74.5	79.67	- 122	11.043	87.0	93.04	- 323	- 896
75.0	80.21	- 210	- 118	87.5	93.58	- 411	- 970
75.5	80.74	- 298	- 192	88.0	94.11	- 499	13.044
76.0	81.28	- 386	- 266	88.5	94.65	- 587	- 118
76.5	81.81	- 475	- 340	89.0	95.18	- 675	- 192
77.0	82.35	- 563	- 414	89.5	95.72	- 763	- 266
77.5	82.88	- 651	- 488	90.0	96.25	- 851	- 340
78.0	83.42	- 739	- 562	90.5	96.79	- 939	- 414
78.5	83.95	- 827	- 636	91.0	97.32	16.028	- 488
79.0	84.49	- 915	- 710	91.5	97.86	- 116	- 563
79.5	85.02	14.003	- 784	92.0	98.39	- 204	- 637
80.0	85.56	- 091	- 858	92.5	98.92	- 292	- 711
85.5	86.09	- 179	- 933	93.0	99.46	- 380	- 785

Tabelle zur Berechnung der Nitrate.

5 C.c. Normallösung geben 94 C.c. Stickoxydgas.

NO_2 in C.c.	Reines Nitrat %	Stickstoff in % im $NaO\,NO_5$	Stickstoff in % im $KO\,NO_5$	NO_2 in C.c.	Reines Nitrat %	Stickstoff in % im $NaO\,NO_5$	Stickstoff in % im $KO\,NO_5$
69.0	73.40	12.090	10.174	**81.5**	86.70	14.280	12.018
69.5	73.93	- 177	- 248	**82.0**	87.23	- 368	- 092
70.0	74.46	- 265	- 322	**82.5**	87.76	- 455	- 165
70.5	74.99	- 352	- 395	**83.0**	88.29	- 543	- 239
71.0	75.53	- 440	- 469	**83.5**	88.82	- 631	- 313
71.5	76.06	- 528	- 543	**84.0**	89.36	- 718	- 387
72.0	76.59	- 615	- 617	**84.5**	89.89	- 806	- 460
72.5	77.12	- 703	- 690	**85.0**	90.42	- 893	- 534
73.0	77.65	- 790	- 764	**85.5**	90.95	- 981	- 608
73.5	78.19	- 878	- 838	**86.0**	91.48	15.069	- 681
74.0	78.72	- 966	- 912	**86.5**	92.02	- 156	- 755
74.5	79.25	13.053	- 985	**87.0**	92.55	- 244	- 829
75.0	79.78	- 141	11.059	**87.5**	93.08	- 332	- 903
75.5	80.31	- 229	- 133	**88.0**	93.61	- 419	- 976
76.0	80.85	- 316	- 207	**88.5**	94.14	- 507	13.050
76.5	81.38	- 404	- 280	**89.0**	94.68	- 594	- 124
77.0	81.91	- 491	- 354	**89.5**	95.21	- 682	- 198
77.5	82.44	- 579	- 428	**90.0**	95.74	- 770	- 271
78.0	82.97	- 667	- 502	**90.5**	96.27	- 857	- 345
78.5	83.51	- 754	- 575	**91.0**	96.80	- 945	- 419
79.0	84.04	- 842	- 649	**91.5**	97.34	16.033	- 493
79.5	84.57	- 930	- 723	**92.0**	97.87	- 120	- 566
80.0	85.10	14.017	- 797	**92.5**	98.40	- 208	- 640
80.5	85.63	- 105	- 870	**93.0**	98.93	- 295	- 714
81.0	86.17	- 192	- 944	**93.5**	99.46	- 383	- 788

Tabelle zur Berechnung der Nitrate.

5 C.c. Normallösung geben 94,5 C.c. Stickoxydgas.

NO_2 in C.c.	Reines Nitrat %	Stickstoff in % im $NaO\,NO_5$	Stickstoff in % im $KO\,NO_5$	NO_2 in C.c.	Reines Nitrat %	Stickstoff in % im $NaO\,NO_5$	Stickstoff in % im $KO\,NO_5$
69.5	73.54	12.113	10.194	82.0	86.77	14.293	12.029
70.0	74.07	- 200	- 267	82.5	87.30	- 380	- 102
70.5	74.60	- 287	- 340	83.0	87.83	- 467	- 175
71.0	75.13	- 374	- 414	83.5	88.35	- 554	- 249
71.5	75.66	- 461	- 487	84.0	88.88	- 642	- 322
72.0	76.19	- 549	- 561	84.5	89.41	- 729	- 396
72.5	76.71	- 636	- 634	85.0	89.94	- 816	- 469
73.0	77.24	- 723	- 707	85.5	90.47	- 903	- 542
73.5	77.77	- 810	- 781	86.0	91.00	- 991	- 616
74.0	78.30	- 897	- 854	86.5	91.53	15.078	- 689
74.5	78.83	- 985	- 928	87.0	92.06	- 165	- 762
75.0	79.36	13.072	11.001	87.5	92.59	- 252	- 836
75.5	79.89	- 159	- 074	88.0	93.12	- 339	- 909
76.0	80.42	- 246	- 148	88.5	93.65	- 427	- 983
76.5	80.95	- 334	- 221	89.0	94.17	- 514	13.056
77.0	81.48	- 421	- 295	89.5	94.70	- 601	- 129
77.5	82.01	- 508	- 368	90.0	95.23	- 688	- 203
78.0	82.53	- 595	- 441	90.5	95.76	- 775	- 276
78.5	83.06	- 682	- 515	91.0	96.29	- 863	- 350
79.0	83.59	- 770	- 588	91.5	96.82	- 950	- 423
79.5	84.12	- 857	- 662	92.0	97.35	16.037	- 496
80.0	84.65	- 944	- 735	92.5	97.88	- 124	- 570
80.5	85.18	14.031	- 808	93.0	98.41	- 211	- 643
81.0	85.71	- 118	- 882	93.5	98.94	- 299	- 717
81.5	86.24	- 206	- 955	94.0	99.47	- 383	- 790

Tabelle zur Berechnung der Nitrate.

5 C.c. Normallösung geben 95 C.c. Stickoxydgas.

NO_2 in C.c.	Reines Nitrat %	Stickstoff in % im NaO NO_5	Stickstoff in % im KO NO_5	NO_2 in C.c.	Reines Nitrat %	Stickstoff in % im NaO NO_5	Stickstoff in % im KO NO_5
70.0	73.68	12.136	10.213	82.5	86.84	14.302	12.036
70.5	74.21	- 222	- 286	83.0	87.36	- 388	- 109
71.0	74.73	- 309	- 359	83.5	87.89	- 475	- 182
71.5	75.26	- 396	- 432	84.0	88.42	- 562	- 255
72.0	75.78	- 482	- 505	84.5	88.94	- 648	- 327
72.5	76.31	- 569	- 578	85.0	89.47	- 735	- 400
73.0	76.84	- 656	- 651	85.5	89.99	- 821	- 473
73.5	77.36	- 742	- 723	86.0	90.52	- 908	- 546
74.0	77.89	- 829	- 796	86.5	91.05	- 995	- 619
74.5	78.42	- 916	- 869	87.0	91.57	15.081	- 692
75.0	78.94	13.002	- 942	87.5	92.10	- 168	- 765
75.5	79.47	- 089	11.015	88.0	92.63	- 255	- 838
76.0	79.99	- 175	- 088	88.5	93.15	- 341	- 911
76.5	80.52	- 262	- 161	89.0	93.68	- 428	- 984
77.0	81.05	- 349	- 234	89.5	94.21	- 515	13.057
77.5	81.57	- 435	- 307	90.0	94.73	- 601	- 129
78.0	82.10	- 522	- 380	90.5	95.26	- 688	- 202
78.5	82.63	- 609	- 453	91.0	95.78	- 775	- 275
79.0	83.15	- 695	- 526	91.5	96.31	- 861	- 348
79.5	83.68	- 782	- 598	92.0	96.84	- 948	- 421
80.0	84.21	- 868	- 671	92.5	97.36	16.034	- 494
80.5	84.73	- 955	- 744	93.0	97.89	- 121	- 567
81.0	85.26	14.042	- 817	93.5	98.42	- 208	- 640
81.5	85.78	- 128	- 890	94.0	98.94	- 295	- 713
82.0	86.31	- 215	- 963	94.5	99.47	- 384	- 786

Tabelle zur Berechnung der Nitrate.

5 C.c. Normallösung geben 95,5 C.c. Stickoxydgas.

NO_2 in C.c.	Reines Nitrat %	Stickstoff in % im $NaO\ NO_5$	Stickstoff in % im $KO\ NO_5$	NO_2 in C.c.	Reines Nitrat %	Stickstoff in % im $NaO\ NO_5$	Stickstoff in % im $KO\ NO_5$
70.5	73.82	12.158	10.232	83.0	86.91	14.316	12.048
71.0	74.34	- 244	- 305	83.5	87.43	- 402	- 121
71 5	74.86	- 331	- 377	84.0	87.95	- 488	- 193
72.0	75.39	- 417	- 450	84.5	88.48	- 575	- 266
72.5	75.91	- 504	- 523	85.0	89.00	- 661	- 338
73.0	76.43	- 590	- 595	85.5	89.52	- 747	- 411
73.5	76.96	- 676	- 668	86.0	90.05	- 834	- 484
74.0	77.48	- 762	- 740	86.5	90.57	- 920	- 556
74.5	78.01	- 849	- 813	87.0	91.09	15.006	- 629
75.0	78.53	- 935	- 886	87.5	91.62	- 093	- 702
75.5	79.05	13.021	- 958	88.0	92.14	- 179	- 774
76.0	79.58	- 108	11.031	88.5	92.67	- 265	- 847
76.5	80.10	- 194	- 104	89.0	93.19	- 351	- 919
77.0	80.62	- 280	- 176	89.5	93.71	- 438	- 992
77.5	81.15	- 366	- 249	90.0	94.24	- 524	13.065
78.0	81.67	- 453	- 322	90.5	94.76	- 610	- 137
78.5	82.19	- 539	- 394	91.0	95.28	- 697	- 210
79.0	82.72	- 625	- 467	91.5	95.81	- 783	- 283
79.5	83.24	- 712	- 539	92.0	96.33	- 869	- 355
80.0	83.76	- 798	- 612	92.5	96.85	- 956	- 428
80.5	84.29	- 884	- 685	93.0	97.38	16.042	- 501
81.0	84.81	- 971	- 757	93.5	97.90	- 128	- 573
81.5	85.34	14.057	- 830	94.0	98.42	- 215	- 646
82.0	85.86	- 143	- 903	94.5	98.95	- 301	- 718
82.5	86.38	- 230	- 975	95.0	99.47	- 387	- 791

Tabelle zur Berechnung der Nitrate.

5 C.c. Normallösung geben 96 C.c. Stickoxydgas.

NO_2 in C.c.	Reines Nitrat %	Stickstoff in % im $NaO\,NO_5$	Stickstoff in % im $KO\,NO_5$	NO_2 in C.c.	Reines Nitrat %	Stickstoff in % im $NaO\,NO_5$	Stickstoff in % im $KO\,NO_5$
71.0	73.95	12.181	10.251	**83.5**	86.97	14.326	12.056
71.5	74.47	- 266	- 323	**84.0**	87.49	- 412	- 129
72.0	74.99	- 352	- 395	**84.5**	88.02	- 497	- 201
72.5	75.52	- 438	- 468	**85.0**	88.54	- 583	- 273
73.0	76.04	- 524	- 540	**85.5**	89.06	- 669	- 345
73.5	76.56	- 610	- 612	**86.0**	89.58	- 755	- 417
74.0	77.08	- 695	- 684	**86.5**	90.10	- 841	- 490
74.5	77.60	- 781	- 756	**87.0**	90.62	- 927	- 562
75.0	78.12	- 867	- 829	**87.5**	91.14	15.012	- 634
75.5	78.64	- 953	- 901	**88.0**	91.66	- 098	- 706
76.0	79.16	13.039	- 973	**88.5**	92.18	- 184	- 779
76.5	79.68	- 125	11.045	**89.0**	92.70	- 270	- 851
77.0	80.20	- 210	- 118	**89.5**	93.22	- 356	- 923
77.5	80.72	- 296	- 190	**90.0**	93.74	- 441	- 995
78.0	81.24	- 382	- 262	**90.5**	94.27	- 527	13.067
78.5	81.77	- 468	- 334	**91.0**	94.79	- 613	- 140
79.0	82.29	- 554	- 406	**91.5**	95.31	- 699	- 212
79.5	82.81	- 639	- 479	**92.0**	95.83	- 785	- 284
80.0	83.33	- 725	- 551	**92.5**	96.35	- 870	- 356
80.5	83.85	- 811	- 623	**93.0**	96.87	- 956	- 428
81.0	84.37	- 897	- 695	**93.5**	97.39	16.042	- 501
81.5	84.89	- 983	- 767	**94.0**	97.91	- 128	- 573
82.0	85.41	14.068	- 840	**94.5**	98.43	- 214	- 645
82.5	85.93	- 154	- 912	**95.0**	98.95	- 300	- 717
83.0	86.45	- 240	- 984	**95.5**	99.47	- 385	- 790

Tabelle zur Berechnung der Nitrate.

5 C.c. Normallösung geben 96,5 C.c. Stickoxydgas.

NO_2 in C.c.	Reines Nitrat %	Stickstoff in % im $NaO\ NO_5$	Stickstoff in % im $KO\ NO_5$	NO_2 in C.c.	Reines Nitrat %	Stickstoff in % im $NaO\ NO_5$	Stickstoff in % im $KO\ NO_5$
71.5	74.09	12.203	10.270	84.0	87.04	14.336	12.065
72.0	74.61	- 288	- 341	84.5	87.56	- 421	- 136
72.5	75.12	- 373	- 413	85.0	88.08	- 506	- 208
73.0	75.64	- 459	- 485	85.5	88.60	- 592	- 280
73.5	76.16	- 544	- 557	86.0	89.11	- 677	- 352
74.0	76.68	- 629	- 629	86.5	89.63	- 762	- 424
74.5	77.20	- 715	- 700	87.0	90.15	- 848	- 495
75.0	77.71	- 800	- 772	87.5	90.67	- 933	- 567
75.5	78.23	- 885	- 844	88.0	91.19	15.018	- 639
76.0	78.75	- 971	- 916	88.5	91.70	- 104	- 711
76.5	79.27	13.056	- 988	89.0	92.22	- 189	- 783
77.0	79.79	- 141	11.059	89.5	92.74	- 274	- 854
77.5	80.31	- 227	- 131	90.0	93.26	- 360	- 926
78.0	80.82	- 312	- 203	90.5	93.78	- 445	- 998
78.5	81.34	- 397	- 275	91.0	94.29	- 530	13.070
79.0	81.86	- 483	- 347	91.5	94.81	- 616	- 142
79.5	82.38	- 568	- 418	92.0	95.33	- 701	- 214
80.0	82.90	- 653	- 490	92.5	95.85	- 786	- 285
80.5	83.41	- 739	- 562	93.0	96.37	- 871	- 357
81.0	83.93	- 824	- 634	93.5	96.89	- 957	- 429
81.5	84.45	- 909	- 706	94.0	97.40	16.042	- 501
82.0	84.97	- 994	- 777	94.5	97.92	- 127	- 573
82.5	85.49	14.080	- 849	95.0	98.44	- 213	- 645
83.0	86.00	- 165	- 921	95.5	98.96	- 298	- 716
83.5	86.52	- 250	- 993	96.0	99.48	- 383	- 790

Tabelle zur Berechnung der Nitrate.

5 C.c. Normallösung geben 97 C.c. Stickoxydgas.

NO_2 in C.c.	Reines Nitrat %	Stickstoff in % im $NaO\,NO_5$	Stickstoff in % im $KO\,NO_5$	NO_2 in C.c.	Reines Nitrat %	Stickstoff in % im $NaO\,NO_5$	Stickstoff in % im $KO\,NO_5$
72.0	74.22	12.225	10.288	84.5	87.11	14.345	12.073
72.5	74.74	- 310	- 360	85.0	87.62	- 430	- 144
73.0	75.25	- 395	- 431	85.5	88.14	- 515	- 216
73.5	75.77	- 479	- 502	86.0	88.65	- 600	- 287
74.0	76.28	- 564	- 574	86.5	89.17	- 685	- 358
74.5	76.80	- 649	- 645	87.0	89.69	- 770	- 430
75.0	77.31	- 734	- 717	87.5	90.20	- 854	- 501
75.5	77.83	- 819	- 788	88.0	90.72	- 939	- 573
76.0	78.34	- 903	- 859	88.5	91.23	15.024	- 644
76.5	78.86	- 988	- 931	89.0	91.75	- 109	- 715
77.0	79.38	13.073	11.002	89.5	92.26	- 194	- 787
77.5	79.89	- 158	- 073	90.0	92.78	- 279	- 858
78.0	80.41	- 243	- 145	90.5	93.29	- 363	- 929
78.5	80.92	- 328	- 216	91.0	93.81	- 448	13.001
79.0	81.44	- 412	- 288	91.5	94.32	- 533	- 072
79.5	81.95	- 497	- 359	92.0	94.84	- 618	- 144
80.0	82.47	- 582	- 430	92.5	95.36	- 703	- 215
80.5	82.98	- 667	- 502	93.0	95.87	- 787	- 286
81.0	83.50	- 752	- 573	93.5	96.39	- 872	- 358
81.5	84.01	- 837	- 645	94.0	96.90	- 957	- 429
82.0	84.53	- 921	- 716	94.5	97.42	16.042	- 501
82.5	85.05	14.006	- 787	95.0	97.93	- 127	- 572
83.0	85.56	- 091	- 859	95.5	98.45	- 212	- 643
83.5	86.08	- 176	- 930	96.0	98.96	- 296	- 715
84.0	86.59	- 261	12.001	96.5	99.48	- 381	- 786

Tabelle zur Berechnung der Nitrate.

5 C.c. Normallösung geben 97,5 C.c. Stickoxydgas.

NO_2 in C.c.	Reines Nitrat %	Stickstoff in % im $NaO\ NO_5$	Stickstoff in % im $KO\ NO_5$	NO_2 in C.c.	Reines Nitrat %	Stickstoff in % im $NaO\ NO_5$	Stickstoff in % im $KO\ NO_5$
72.5	74.35	12.247	10.306	**85.0**	87.17	14.359	12.084
73.0	74.87	- 331	- 378	**85.5**	87.69	- 443	- 155
73.5	75.38	- 416	- 449	**86.0**	88.20	- 528	- 226
74.0	75.89	- 500	- 520	**86.5**	88.71	- 612	- 298
74.5	76.41	- 585	- 591	**87.0**	89.23	- 697	- 369
75.0	76.92	- 669	- 662	**87.5**	89.74	- 781	- 440
75.5	77.43	- 754	- 733	**88.0**	90.25	- 866	- 511
76.0	77.94	- 838	- 804	**88.5**	90.76	- 950	- 582
76.5	78.46	- 923	- 875	**89.0**	91.28	15.035	- 653
77.0	78.97	13.007	- 946	**89.5**	91.79	- 119	- 724
77.5	79.48	- 092	11.018	**90.0**	92.30	- 204	- 795
78.0	79.99	- 176	- 089	**90.5**	92.82	- 288	- 866
78.5	80.51	- 261	- 160	**91.0**	93.33	- 373	- 937
79.0	81.02	- 345	- 231	**91.5**	93.84	- 457	13.009
79.5	81.53	- 430	- 302	**92.0**	94.35	- 542	- 080
80.0	82.05	- 514	- 373	**92.5**	94.87	- 626	- 151
80.5	82.56	- 599	- 444	**93.0**	95.38	- 711	- 222
81.0	83.07	- 683	- 515	**93.5**	95.89	- 795	- 293
81.5	83.58	- 768	- 586	**94.0**	96.41	- 880	- 364
82.0	84.10	- 852	- 658	**94.5**	96.92	- 964	- 435
82.5	84.61	- 937	- 729	**95.0**	97.43	16.049	- 506
83.0	85.12	14.021	- 800	**95.5**	97.94	- 133	- 577
83.5	85.64	- 105	- 871	**96.0**	98.46	- 218	- 649
84.0	86.15	- 190	- 942	**96.5**	98.97	- 302	- 720
84.5	86.66	- 274	12.013	**97.0**	99.48	- 387	- 791

Tabelle zur Berechnung der Nitrate.

.5 C.c. Normallösung geben 98 C.c. Stickoxydgas.

NO_2 in C.c.	Reines Nitrat %	Stickstoff in % im $NaO\ NO_5$	Stickstoff in % im $KO\ NO_5$	NO_2 in C.c.	Reines Nitrat %	Stickstoff in % im $NaO\ NO_5$	Stickstoff in % im $KO\ NO_5$
73.0	74.48	12.268	10.325	85.5	87.24	14.372	12.095
73.5	75.00	- 352	- 395	86.0	87.75	- 456	- 166
74.0	75.51	- 437	- 466	86.5	88.26	- 541	- 237
74.5	76.02	- 521	- 537	87.0	88.77	- 625	- 308
75.0	76.53	- 605	- 608	87.5	89.28	- 709	- 379
75.5	77.04	- 689	- 679	88.0	89.79	- 793	- 450
76.0	77.55	- 773	- 750	88.5	90.30	- 877	- 520
76.5	78.06	- 857	- 820	89.0	90.81	- 961	- 591
77.0	78.57	- 942	- 891	89.5	91.32	15.046	- 662
77.5	79.08	13.026	- 962	90.0	91.83	- 130	- 733
78.0	79.59	- 110	11.033	90.5	92.34	- 214	- 804
78.5	80.10	- 194	- 104	91.0	92.85	- 298	- 875
79.0	80.61	- 278	- 175	91.5	93.36	- 382	- 945
79.5	81.12	- 362	- 245	92.0	93.87	- 466	13.016
80.0	81.63	- 447	- 316	92.5	94.38	- 551	- 087
80.5	82.14	- 531	- 387	93.0	94.89	- 635	- 158
81.0	82.65	- 615	- 458	93.5	95.40	- 719	- 229
81.5	83.16	- 699	- 529	94.0	95.91	- 803	- 300
82.0	83.67	- 783	- 600	94.5	96.42	- 887	- 370
82.5	84.18	- 867	- 670	95.0	96.93	- 971	- 441
83.0	84.69	- 951	- 741	95.5	97.44	16.056	- 512
83.5	85.20	14.036	- 812	96.0	97.95	- 140	- 583
84.0	85.71	- 120	- 883	96.5	98.46	- 224	- 654
84.5	86.22	- 204	- 954	97.0	98.97	- 308	- 725
85.0	86.73	- 288	12.025	97.5	99.48	- 392	- 795

Tabelle zur Berechnung der Nitrate.

5 C.c. Normallösung geben 98,5 C.c. Stickoxydgas.

NO_2 in C.c.	Reines Nitrat %	Stickstoff in %		NO_2 in C.c.	Reines Nitrat %	Stickstoff in %	
		im NaO NO_5	im KO NO_5			im NaO NO_5	im KO NO_5
73.5	74.61	12.290	10.343	86.0	87.30	14.381	12.103
74.0	75.12	- 373	- 413	86.5	87.81	- 465	- 173
74.5	75.63	- 457	- 483	87.0	88.32	- 549	- 244
75.0	76.14	- 541	- 554	87.5	88.83	- 632	- 314
75.5	76.64	- 624	- 624	88.0	89.34	- 716	- 385
76.0	77.15	- 708	- 695	88.5	89.84	- 800	- 455
76.5	77.66	- 792	- 765	89.0	90.35	- 883	- 526
77.0	78.17	- 875	- 836	89.5	90.86	- 967	- 596
77.5	78.68	- 959	- 906	90.0	91.37	15.051	- 666
78.0	79.18	13.043	- 976	90.5	91.87	- 134	- 737
78.5	79.69	- 126	11.047	91.0	92.38	- 218	- 807
79.0	80.20	- 210	- 117	91.5	92.89	- 302	- 878
79.5	80.71	- 294	- 188	92.0	93.40	- 385	- 948
80.0	81.21	- 377	- 258	92.5	93.90	- 469	13.018
80.5	81.72	- 461	- 328	93.0	94.41	- 553	- 089
81.0	82.23	- 545	- 399	93.5	94.92	- 636	- 159
81.5	82.74	- 628	- 469	94.0	95.43	- 720	- 230
82.0	83.24	- 712	- 540	94.5	95.93	- 804	- 300
82.5	83.75	- 796	- 610	95.0	96.44	- 887	- 371
83.0	84.26	- 879	- 681	95.5	96.95	- 971	- 441
83.5	84.77	- 963	- 751	96.0	97.46	16.055	- 511
84.0	85.27	14.047	- 821	96.5	97.96	- 138	- 582
84.5	85.78	- 130	- 892	97.0	98.47	- 222	- 652
85.0	86.29	- 214	- 962	97.5	98.98	- 306	- 723
85.5	86.80	- 298	12.033	98.0	99.49	- 389	- 793

Tabelle zur Berechnung der Nitrate.

5 C.c. Normallösung geben 99 C.c. Stickoxydgas.

NO_2 in C.c.	Reines Nitrat %	Stickstoff in %		NO_2 in C.c.	Reines Nitrat %	Stickstoff in %	
		im $NaO\ NO_5$	im $KO\ NO_5$			im $NaO\ NO_5$	im $KO\ NO_5$
74.0	74.74	12.311	10.360	**86.5**	87.37	14.392	12.112
74.5	75.25	- 394	- 430	**87.0**	87.87	- 475	- 182
75.0	75.75	- 477	- 501	**87.5**	88.38	- 559	- 252
75.5	76.26	- 560	- 571	**88.0**	88.88	- 642	- 322
76.0	76.76	- 644	- 641	**88.5**	89.39	- 725	- 392
76.5	77.27	- 727	- 711	**89.0**	89.89	- 808	- 462
77.0	77.77	- 810	- 781	**89.5**	90.40	- 892	- 533
77.5	78.28	- 894	- 851	**90.0**	90.90	- 975	- 603
78.0	78.78	- 977	- 921	**90.5**	91.41	15.058	- 673
78.5	79.29	13.060	- 991	**91.0**	91.91	- 141	- 743
79.0	79.79	- 143	11.061	**91.5**	92.42	- 225	- 813
79.5	80.30	- 227	- 131	**92.0**	92.92	- 308	- 883
80.0	80.80	- 310	- 201	**92.5**	93.43	- 391	- 953
80.5	81.31	- 393	- 271	**93.0**	93.93	- 475	13.023
81.0	81.81	- 476	- 341	**93.5**	94.44	- 558	- 093
81.5	82.32	- 560	- 411	**94.0**	94.94	- 641	- 163
82.0	82.82	- 643	- 482	**94.5**	95.45	- 724	- 233
82.5	83.33	- 726	- 552	**95.0**	95.95	- 808	- 303
83.0	83.83	- 809	- 622	**95.5**	96.46	- 891	- 373
83.5	84.34	- 893	- 692	**96.0**	96.96	- 974	- 443
84.0	84.84	- 976	- 762	**96.5**	97.47	16.057	- 514
84.5	85.35	14.059	- 832	**97.0**	97.97	- 141	- 584
85.0	85.85	- 142	- 902	**97.5**	98.48	- 224	- 654
85.5	86.36	- 226	- 972	**98.0**	98.98	- 307	- 724
86.0	86.86	- 309	12.042	**98.5**	99.49	- 390	- 794

Tabelle zur Berechnung der Nitrate.

5 C.c. Normallösung geben 99,5 C.c. Stickoxydgas.

NO_2 in C.c.	Reines Nitrat %	Stickstoff in % im $NaO\,NO_5$	Stickstoff in % im $KO\,NO_5$	NO_2 in C.c.	Reines Nitrat %	Stickstoff in % im $NaO\,NO_5$	Stickstoff in % im $KO\,NO_5$
74.5	74.87	12.332	10.378	87.0	87.43	14.403	12.121
75.0	75.37	- 414	- 448	87.5	87.93	- 486	- 191
75.5	75.87	- 497	- 517	88.0	88.44	- 568	- 261
76.0	76.38	- 580	- 587	88.5	88.94	- 651	- 330
76.5	76.88	- 663	- 657	89.0	89·44	- 734	- 400
77.0	77.38	- 746	- 727	89.5	89.94	- 817	- 470
77.5	77.88	- 829	- 796	90.0	90.45	- 900	- 539
78.0	78.39	- 912	- 866	90.5	90.95	- 983	- 609
78.5	78.89	- 994	- 936	91.0	91.45	15.066	- 679
79.0	79.39	13.077	11.006	91.5	91.95	- 148	- 749
79.5	79.89	- 160	- 075	92.0	92.46	- 231	- 818
80.0	80.40	- 243	- 145	92.5	92.96	- 314	- 888
80.5	80.90	- 326	- 215	93.0	93.46	- 397	- 958
81.0	81.40	- 409	- 284	93.5	93.96	- 480	13.027
81.5	81.90	- 491	- 354	94.0	94.47	- 563	- 097
82.0	82.41	- 574	- 424	94.5	94.97	- 645	- 167
82.5	82.91	- 657	- 494	95.0	95.47	- 728	- 237
83.0	83.41	- 740	- 563	95.5	95.97	- 811	- 306
83.5	83.91	- 823	- 633	96.0	96.48	- 894	- 376
84.0	84.42	- 906	- 703	96.5	96.98	- 977	- 446
84.5	84.92	- 989	- 772	97.0	97.48	16.060	- 516
85.0	85.42	14.071	- 842	97.5	97.98	- 143	- 585
85.5	85.92	- 154	- 912	98.0	98.49	- 225	- 655
86.0	86.43	- 237	- 982	98.5	98.99	- 308	- 725
86.5	86.93	- 320	12.051	99.0	99.49	- 391	- 795

VII. — Salpetersaures Natron.

5 C.c. Normallösung geben 90 C.c. NO_2 = 0,0543529 N.

1 C.c. NO_2 enthält $\frac{0,0543529}{90}$ = 0,000603921 gr. N.

NO_2	Stickstoff.	NO_2	Stickstoff.	NO_2	Stickstoff.	NO_2	Stickstoff.
c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mgr.
50.0	30.19605	60.5	36.53722	70.5	42.57643	80.5	48.61564
50.5	- 49801	61.0	- 83918	71.0	- 87839	81.0	- 91760
51.0	- 79997	61.5	37.14114	71.5	43.18035	81.5	49.21956
51.5	31.10193	62.0	- 44310	72.0	- 48231	82.0	- 52152
52.0	- 40389	62.5	- 74506	72.5	- 78427	82.5	- 82348
52.5	- 70585	63.0	38.04702	73.0	44.08623	83.0	50.12544
53.0	32.00781	63.5	- 34898	73.5	- 38819	83.5	- 42740
53.5	- 30977	64.0	- 65094	74.0	- 69015	84.0	- 72936
54.0	- 61173	64.5	- 95290	74.5	- 99211	84.5	51.03132
54.5	- 91369	65.0	39.25486	75.0	45.29407	85.0	- 33328
55.0	33.21565	65.5	- 55682	75.5	- 59603	85.5	- 63524
55.5	- 51761	66.0	- 85878	76.0	- 89799	86.0	- 93720
56.0	- 81957	66.5	40.16074	76.5	46.19995	86.5	52.23916
56.5	34.12153	67.0	- 46270	77.0	- 50191	87.0	- 54112
57.0	- 42349	67.5	- 76466	77.5	- 80387	87.5	- 84308
57.5	- 72545	68.0	41.06662	78.0	47.10583	88.0	53.14504
58.0	35.02741	68.5	- 36858	78.5	- 40779	88.5	- 44700
58.5	- 32937	69.0	- 67054	79.0	- 70975	89.0	- 74896
59.0	- 63133	69.5	- 97250	79.5	48.01171	89.5	54.05092
59.5	- 93329	70.0	42.27447	80.0	- 31368	90.0	- 35289
60.0	36.23526						

Salpetersaures Natron.

5 C.c. Normallösung geben 90,5 C.c. NO_2 = 0,0543529 N.

1 C.c. NO_2 enthält $\frac{0,0543529}{90,5}$ = 0,000600584 gr. N.

NO_2	Stickstoff.	NO_2	Stickstoff.	NO_2	Stickstoff.	NO_2	Stickstoff.
c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mgr.
50.0	30.02920	60.5	36.33533	71.0	42.64146	81.0	48.64730
50.5	- 32949	61.0	- 63562	71.5	- 94175	81.5	- 94759
51.0	- 62978	61.5	- 93591	72.0	43.24204	82.0	49.24788
51.5	- 93007	62.0	37.23620	72.5	- 54234	82.5	- 54818
52.0	31.23036	62.5	- 53650	73.0	- 84263	83.0	- 84847
52.5	- 53066	63.0	- 83679	73.5	44.14292	83.5	50.14876
53.0	- 83095	63.5	38.13708	74.0	- 44321	84.0	- 44905
53.5	32.13124	64.0	- 43737	74.5	- 74350	84.5	- 74934
54.0	- 43153	64.5	- 73766	75.0	45.04380	85.0	51.04964
54.5	- 73182	65.0	39.03796	75.5	- 34409	85.5	- 34993
55.0	33.03212	65.5	- 33825	76.0	- 64438	86.0	- 65022
55.5	- 33241	66.0	- 63854	76.5	- 94467	86.5	- 95051
56.0	- 63270	66.5	- 93883	77.0	46.24496	87.0	52.25080
56.5	- 93299	67.0	40.23912	77.5	- 54526	87.5	- 55110
57.0	34.23328	67.5	- 53942	78.0	- 84555	88.0	- 85139
57.5	- 53358	68.0	- 83971	78.5	47.14584	88.5	53.15168
58.0	- 83387	68.5	41.14000	79.0	- 44613	89.0	- 45197
58.5	35.13416	69.0	- 44029	79.5	- 74642	89.5	- 75226
59.0	- 43445	69.5	- 74058	80.0	48.04672	90.0	54.05256
59.5	- 73474	70.0	42.04088	80.5	- 34701	90.5	- 35285
60.0	36.03504	70.5	- 34117				

Salpetersaures Natron.

5 C.c. Normallösung geben 91 C.c. NO_2 = 0,0543529 N.

1 C.c. NO_2 enthält $\frac{0,0543529}{91}$ = 0,000597284 gr. N.

NO_2	Stickstoff.	NO_2	Stickstoff.	NO_2	Stickstoff.	NO_2	Stickstoff.
c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mgr.
50.0	29.86420	60.5	36.13568	71.0	42.40716	81.5	48.67864
50.5	30.16284	61.0	- 43432	71.5	- 70580	82.0	- 97728
51.0	- 46148	61.5	- 73296	72.0	43.00444	82.5	49.27593
51.5	- 76012	62.0	37.03160	72.5	- 30309	83.0	- 57457
52.0	31.05876	62.5	- 33025	73.0	- 60173	83.5	- 87321
52.5	- 35741	63.0	- 62889	73.5	- 90037	84.0	50.17185
53.0	- 65605	63.5	- 92753	74.0	44.19901	84.5	- 47049
53.5	- 95469	64.0	38.22617	74.5	- 49765	85.0	- 76914
54.0	32.25333	64.5	- 52481	75.0	- 79630	85.5	51.06778
54.5	- 55197	65.0	- 82346	75.5	45.09494	86.0	- 36642
55.0	- 85062	65.5	39.12210	76.0	- 39358	86.5	- 66506
55.5	33.14926	66.0	- 42074	76.5	- 69222	87.0	- 96370
56.0	- 44790	66.5	- 71938	77.0	- 99086	87.5	52.26235
56.5	- 74654	67.0	40.01802	77.5	46.28951	88.0	- 56099
57.0	34.04518	67.5	- 31667	78.0	- 58815	88.5	- 85963
57.5	- 34383	68.0	- 61531	78.5	- 88679	89.0	53.15827
58.0	- 64247	68.5	- 91395	79.0	47.18543	89.5	- 45691
58.5	- 94111	69.0	41.21259	79.5	- 48407	90.0	- 75556
59.0	35.23975	69.5	- 51123	80.0	- 78272	90.5	54.05420
59.5	- 53839	70.0	- 80988	80.5	48.08136	91.0	- 35284
60.0	- 83704	70.5	42.10852	81.0	- 38000		

Salpetersaures Natron.

5 C.c. Normallösung geben 91,5 C.c. NO_2 = 0,0543529 N.

1 C.c. NO_2 enthält $\frac{0,0543529}{91,5}$ = 0,000594020 gr. N.

NO_2	Stickstoff.	NO_2	Stickstoff.	NO_2	Stickstoff.	NO_2	Stickstoff.
c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mgr.
50.0	29.70100	60.5	35.93821	71.0	42.17542	81.5	48.41263
50.5	- 99801	61.0	36.23522	71.5	- 47243	82.0	- 70964
51.0	30.29502	61.5	- 53223	72.0	- 76944	82.5	49.00665
51.5	- 59203	62.0	- 82924	72.5	43.06645	83.0	- 30366
52.0	- 88904	62.5	37.12625	73.0	- 36346	83.5	- 60067
52.5	31.18605	63.0	- 42326	73.5	- 66047	84.0	- 89768
53.0	- 48306	63.5	- 72027	74.0	- 95748	84.5	50.19469
53.5	- 78007	64.0	38.01728	74.5	44.25449	85.0	- 49170
54.0	32.07708	64.5	- 31429	75.0	- 55150	85.5	- 78871
54.5	- 37409	65.0	- 61130	75.5	- 84851	86.0	51.08572
55.0	- 67110	65.5	- 90831	76.0	45.14552	86.5	- 38273
55.5	- 96811	66.0	39.20532	76.5	- 44253	87.0	- 67974
56.0	33.26512	66.5	- 50233	77.0	- 73954	87.5	- 97675
56.5	- 56213	67.0	- 79934	77.5	46.03655	88.0	52.27376
57.0	- 85914	67.5	40.09635	78.0	- 33356	88.5	- 57077
57.5	34.15515	68.0	- 39336	78.5	- 63057	89.0	- 86778
58.0	- 45316	68.5	- 69037	79.0	- 92758	89.5	53.16479
58.5	- 75017	69.0	- 98738	79.5	47.22459	90.0	- 46180
59.0	35.04718	69.5	41.28439	80.0	- 52160	90.5	- 75881
59.5	- 34419	70.0	- 58140	80.5	- 81861	91.0	54.05582
60.0	- 64120	70.5	- 87841	81.0	48.11562	91.5	- 35283

Salpetersaures Natron.

5 C.c. Normallösung geben 92 C.c. $NO_2 = 0{,}0543529$ N.

1 C.c. NO_2 enthält $\frac{0{,}0543529}{92} = 0{,}000590799$ gr. N.

NO_2	Stickstoff.	NO_2	Stickstoff.	NO_2	Stickstoff.	NO_2	Stickstoff.
c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mgr.
50.0	29.53960	61.0	36.03831	71.5	42.24162	82.0	48.44494
50.5	- 83199	61.5	- 33370	72.0	- 53702	82.5	- 74034
51.0	30.13039	62.0	- 62910	72.5	- 83242	83.0	49.03573
51.5	- 42578	62.5	- 92450	73.0	43.12781	83.5	- 33113
52.0	- 72118	63.0	37.21989	73.5	- 42321	84.0	- 62652
52.5	31.01658	63.5	- 51529	74.0	- 71860	84.5	- 92192
53.0	- 31197	64.0	- 81068	74.5	44.01400	85.0	50.21732
53.5	- 60737	64.5	38.10608	75.0	- 30940	85.5	- 51271
54.0	- 90276	65.0	- 40148	75.5	- 60479	86.0	- 80811
54.5	32.19816	65.5	- 69687	76.0	- 90019	86.5	51.10350
55.0	- 49356	66.0	- 99227	76.5	45.19558	87.0	- 39890
55.5	- 78895	66.5	39.28766	77.0	- 49098	87.5	- 69430
56.0	33.08435	67.0	- 58306	77.5	- 78638	88.0	- 98969
56.5	- 37974	67.5	- 87846	78.0	46.08177	88.5	52.28509
57.0	- 67514	68.0	40.17385	78.5	- 37717	89.0	- 58048
57.5	- 97054	68.5	- 46925	79.0	- 67256	89.5	- 87588
58.0	34.26593	69.0	- 76464	79.5	- 96796	90.0	53.17128
58.5	- 56133	69.5	41.06004	80.0	47.26336	90.5	- 46667
59.0	- 85672	70.0	- 35544	80.5	- 55875	91.0	- 76207
59.5	35.15212	70.5	- 65083	81.0	- 85415	91.5	54.05746
60.0	- 44752	71.0	- 94623	81.5	48.14954	92.0	- 35286
60.5	- 74291						

Salpetersaures Natron.

5 C.c. Normallösung geben 92,5 C.c. NO_2 = 0,0543529 N.

1 C.c. NO_2 enthält $\frac{0,0543529}{92,5}$ = 0,000587598 gr. N.

NO_2	Stickstoff.	NO_2	Stickstoff.	NO_2	Stickstoff.	NO_2	Stickstoff.
c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mgr.
50.0	29.37990	61.0	35.84347	72.0	42.30705	82.5	48.47683
50.5	- 67369	61.5	36.13727	72.5	- 60085	83.0	- 77063
51.0	- 96749	62.0	- 43107	73.0	- 89465	83.5	49.06443
51.5	30.26129	62.5	- 72487	73.5	43.18845	84.0	- 35823
52.0	- 55509	63.0	37.01867	74.0	- 48225	84.5	- 65203
52.5	- 88489	63.5	- 31247	74.5	- 77605	85.0	- 94583
53.0	31.14269	64.0	- 60627	75.0	44.06985	85.5	50.23962
53.5	- 43649	64.5	- 90007	75.5	- 36364	86.0	- 53342
54.0	- 73029	65.0	38.19387	76.0	- 65744	86.5	- 82722
54.5	32.02409	65.5	- 48766	76.5	- 95124	87.0	51.12102
55.0	- 31789	66.0	- 78146	77.0	45.24504	87.5	- 41482
55.5	- 61168	66.5	39.07526	77.5	- 53884	88.0	- 70862
56.0	- 90548	67.0	- 36906	78.0	- 83264	88.5	52.00242
56.5	33.19928	67.5	- 66286	78.5	46.12644	89.0	- 29622
57.0	- 49308	68.0	- 95666	79.0	- 42024	89.5	- 59002
57.5	- 78688	68.5	40.25046	79.5	- 71404	90.0	- 88382
58.0	34.08068	69.0	- 54426	80.0	47.00784	90.5	53.17761
58.5	- 37448	69.5	- 83806	80.5	- 30163	91.0	- 47141
59.0	- 66828	70.0	41.13186	81.0	- 59543	91.5	- 76521
59.5	- 96208	70.5	- 42565	81.5	- 88923	92.0	54.05901
60.0	35.25588	71.0	- 71945	82.0	48.18303	92.5	- 35281
60.5	- 54967	71.5	42.01325				

Salpetersaures Natron.

5 C.c. Normallösung geben 93 C.c. NO_2 = 0,0543529 N.

1 C.c. NO_2 enthält $\frac{0,0543529}{93}$ = 0,000584439 gr. N.

NO_2	Stickstoff.	NO_2	Stickstoff.	NO_2	Stickstoff.	NO_2	Stickstoff.
c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mgr.
50.0	29.22195	61.0	35.65077	72.0	42.07960	83.0	48.50843
50.5	- 51416	61.5	- 94299	72.5	- 37182	83.5	- 80065
51.0	- 80638	62.0	36.23521	73.0	- 66404	84.0	49.09287
51.5	30.09860	62.5	- 52743	73.5	- 95626	84.5	- 38509
52.0	- 39082	63.0	- 81975	74.0	43.24848	85.0	- 67731
52.5	- 68304	63.5	37.11187	74.5	- 54070	85.5	- 96953
53.0	- 97526	64.0	- 40409	75.0	- 83292	86.0	50.26175
53.5	31.26748	64.5	- 69631	75.5	44.12514	86.5	- 55397
54.0	- 55970	65.0	- 98853	76.0	- 41736	87.0	- 84619
54.5	- 85192	65.5	38.28075	76.5	- 70958	87.5	51.13841
55.0	32.14414	66.0	- 57297	77.0	45.00180	88.0	- 43063
55.5	- 43636	66.5	- 86519	77.5	- 29402	88.5	- 72285
56.0	- 72858	67.0	39.15741	78.0	- 58624	89.0	52.01507
56.5	33.02080	67.5	- 44963	78.5	- 87846	89.5	- 30729
57.0	- 31302	68.0	- 74185	79.0	46.17068	90.0	- 59951
57.5	- 60524	68.5	40.03407	79.5	- 46290	90.5	- 89172
58.0	- 89746	69.0	- 32629	80.0	- 75512	91.0	53.18394
58.5	34.18968	69.5	- 61851	80.5	47.04733	91.5	- 47616
59.0	- 48190	70.0	- 91073	81.0	- 33955	92.0	- 76838
59.5	- 77412	70.5	41.20294	81.5	- 63177	92.5	54.06060
60.0	35.06634	71.0	- 49516	82.0	- 92399	93.0	- 35282
60.5	- 35855	71.5	- 78738	82.5	48.21621		

Salpetersaures Natron.

5 C.c. Normallösung geben 93,5 C.c. NO_2 = 0,0543529 N.

1 C.c. NO_2 enthält $\frac{0,0543529}{93,5}$ = 0,000581314 gr. N.

NO_2	Stickstoff.	NO_2	Stickstoff.	NO_2	Stickstoff.	NO_2	Stickstoff.
c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mgr.
50.0	29.06570	61.0	35.46015	72.0	41.85460	83.0	48.24906
50.5	- 35635	61.5	- 75081	72.5	42.14526	83.5	- 53971
51.0	- 64701	62.0	36.04146	73.0	- 43592	84.0	- 83037
51.5	- 93767	62.5	- 33212	73.5	- 72657	84.5	49.12103
52.0	30.22832	63.0	- 62278	74.0	43.01723	85.0	- 41169
52.5	- 51898	63.5	- 91343	74.5	- 30789	85.5	- 70234
53.0	- 80964	64.0	37.20409	75.0	- 59855	86.0	- 99300
53.5	31.10029	64.5	- 49475	75.5	- 88920	86.5	50.28366
54.0	- 39095	65.0	- 78541	76.0	44.17986	87.0	- 57431
54.5	- 68161	65.5	38.07606	76.5	- 47052	87.5	- 86497
55.0	- 97227	66.0	- 36672	77.0	- 76117	88.0	51.15563
55.5	32.26292	66.5	- 65738	77.5	45.05183	88.5	- 44628
56.0	- 55358	67.0	- 94803	78.0	- 34249	89.0	- 73694
56.5	- 84424	67.5	39.23869	78.5	- 63314	89.5	52.02760
57.0	33.13489	68.0	- 52935	79.0	- 92380	90.0	- 31826
57.5	- 42555	68.5	- 82000	79.5	46.21446	90.5	- 60891
58.0	- 71621	69.0	40.11066	80.0	- 50512	91.0	- 89957
58.5	34.00686	69.5	- 40132	80.5	- 79577	91.5	53.19023
59.0	- 29752	70.0	- 69198	81.0	47.08643	92.0	- 48088
59.5	- 58818	70.5	- 98263	81.5	- 37709	92.5	- 77154
60.0	- 87884	71.0	41.27329	82.0	- 66774	93.0	54.06220
60.5	35.16949	71.5	- 56395	82.5	- 95840	93.5	- 35285

Salpetersaures Natron.

5 C.c. Normallösung geben 94 C.c. NO_2 = 0,0543529 N.

1 C.c. NO_2 enthält $\frac{0,0543529}{94}$ = 0,000578222 gr. N.

NO_2	Stickstoff.	NO_2	Stickstoff.	NO_2	Stickstoff.	NO_2	Stickstoff.
c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mgr.
50.0	28.91110	61.5	35.56065	72.5	41.92109	83.5	48.28153
50.5	29.20021	62.0	- 84976	73.0	42.21020	84.0	- 57064
51.0	- 48932	62.5	36.13887	73.5	- 49931	84.5	- 85975
51.5	- 77843	63.0	- 42798	74.0	- 78842	85.0	49.14887
52.0	30.06754	63.5	- 71709	74.5	43.07754	85.5	- 43798
52.5	- 35665	64.0	37.00620	75.0	- 36665	86.0	- 72709
53.0	- 64576	64.5	- 29531	75.5	- 66576	86.5	50.01620
53.5	- 93487	65.0	- 58443	76.0	- 94487	87.0	- 30531
54.0	31.22398	65.5	- 87354	76.5	44.23398	87.5	- 59442
54.5	- 51309	66.0	38.16265	77.0	- 52309	88.0	- 88353
55.0	- 80221	66.5	- 45176	77.5	- 81220	88.5	51.17264
55.5	32.09132	67.0	- 74086	78.0	45.10131	89.0	- 46175
56.0	- 38043	67.5	39.02998	78.5	- 39042	89.5	- 75086
56.5	- 66954	68.0	- 31909	79.0	- 67953	90.0	52.03998
57.0	- 95865	68.5	- 60820	79.5	- 96864	90.5	- 32909
57.5	33.24776	69.0	- 89731	80.0	46.25776	91.0	- 61820
58.0	- 53687	69.5	40.18642	80.5	- 54687	91.5	- 99731
58.5	- 82598	70.0	- 47554	81.0	- 83598	92.0	53.29642
59.0	34.11509	70.5	- 76465	81.5	47.12509	92.5	- 48553
59.5	- 40420	71.0	41.05376	82.0	- 41420	93.0	- 77464
60.0	- 69332	71.5	- 34287	82.5	- 70331	93.5	54.06375
60.5	- 98243	72.0	- 63198	83.0	- 99242	94.0	- 35286
61.0	35.27154						

Salpetersaures Natron.

5 C.c. Normallösung geben 94,5 C.c. NO_2 = 0,0543529 N.

1 C.c. NO_2 enthält $\frac{0,0543529}{94,5}$ = 0,000575162 gr. N.

NO_2	Stickstoff.	NO_2	Stickstoff.	NO_2	Stickstoff.	NO_2	Stickstoff.
c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mgr.
50.0	28.75810	61.5	35.37246	73.0	41.98682	84.0	48.31360
50.5	29.04568	62.0	- 66004	73.5	42.27440	84.5	- 60118
51.0	- 33326	62.5	- 94762	74.0	- 56198	85.0	- 88877
51.5	- 62084	63.0	36.23520	74.5	- 84956	85.5	49.17635
52.0	- 90842	63.5	- 52278	75.0	43.13715	86.0	- 46393
52.5	30.19600	64.0	- 81036	75.5	- 42473	86.5	- 75151
53.0	- 48358	64.5	37.09794	76.0	- 71231	87.0	50.03909
53.5	- 77116	65.0	- 38553	76.5	- 99989	87.5	- 32667
54.0	31.05874	65.5	- 67311	77.0	44.28747	88.0	- 61425
54.5	- 34632	66.0	- 96069	77.5	- 57505	88.5	- 90183
55.0	- 63391	66.5	38.24827	78.0	- 86263	89.0	51.18941
55.5	- 92149	67.0	- 53585	78.5	45.15021	89.5	- 47699
56.0	32.20907	67.5	- 82343	79.0	- 43779	90.0	- 76458
56.5	- 49665	68.0	39.11101	79.5	- 72537	90.5	52.05216
57.0	- 78423	68.5	- 39859	80.0	46.01296	91.0	- 33974
57.5	33.07181	69.0	- 68617	80.5	- 30054	91.5	- 62732
58.0	- 35939	69.5	- 97375	81.0	- 58812	92.0	- 91490
58.5	- 64697	70.0	40.26134	81.5	- 87570	92.5	53.20248
59.0	- 93455	70.5	- 54892	82.0	47.16328	93.0	- 49006
59.5	34.22213	71.0	- 83650	82.5	- 45086	93.5	- 77764
60.0	- 50972	71.5	41.12408	83.0	- 73844	94.0	54.06522
60.5	- 79730	72.0	- 41166	83.5	48.02602	94.5	- 35280
61.0	35.08488	72.5	- 69924				

Salpetersaures Natron.

5 C.c. Normallösung geben 95 C.c. NO_2 = 0,0543529 N.

1 C.c. NO_2 enthält $\frac{0,0543529}{95}$ = 0,000572135 gr. N.

NO_2	Stickstoff.	NO_2	Stickstoff.	NO_2	Stickstoff.	NO_2	Stickstoff.
c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mgr.
50.0	28.60675	61.5	35.18630	73.0	41.76585	84.5	48.34540
50.5	- 89281	62.0	- 47237	73.5	42.05192	85.0	- 63147
51.0	29.17888	62.5	- 75843	74.0	- 33799	85.5	- 91754
51.5	- 46495	63.0	36.04450	74.5	- 62405	86.0	49.20361
52.0	- 75102	63.5	- 33057	75.0	- 91012	86.5	- 48967
52.5	30.03708	64.0	- 61664	75.5	43.19619	87.0	- 77574
53.0	- 32315	64.5	- 90270	76.0	- 48226	87.5	50.06181
53.5	- 60922	65.0	37.18877	76.5	- 76832	88.0	- 34788
54.0	- 89529	65.5	- 47484	77.0	44.05439	88.5	- 63394
54.5	31.18135	66.0	- 76091	77.5	- 34046	89.0	- 92001
55.0	- 46742	66.5	38.04697	78.0	- 62653	89.5	51.20608
55.5	- 75349	67.0	- 33304	78.5	- 91259	90.0	- 49215
56.0	32.03956	67.5	- 61911	79.0	45.19866	90.5	- 77821
56.5	- 32562	68.0	- 90518	79.5	- 48473	91.0	52.06428
57.0	- 61169	68.5	39.19124	80.0	- 77080	91.5	- 35035
57.5	- 89776	69.0	- 47731	80.5	46.05686	92.0	- 63642
58.0	33.18383	69.5	- 76338	81.0	- 34293	92.5	- 92248
58.5	- 46989	70.0	40.04945	81.5	- 62900	93.0	53.20855
59.0	- 75596	70.5	- 33551	82.0	- 91507	93.5	- 49462
59.5	34.04203	71.0	- 62158	82.5	47.20113	94.0	- 78069
60.0	- 32810	71.5	- 90765	83.0	- 48720	94.5	54.06675
60.5	- 61416	72.0	41.19372	83.5	- 77327	95.0	- 35282
61.0	- 90023	72.5	- 47978	84.0	48.05934		

Salpetersaures Natron.

5 C.c. Normallösung geben 95,5 C.c. NO_2 = 0,0543529 N.

1 C.c. NO_2 enthält $\frac{0,0543529}{95,5}$ = 0,000569140 gr. N.

NO_2	Stickstoff.	NO_2	Stickstoff.	NO_2	Stickstoff.	NO_2	Stickstoff.
c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mgr.
50.0	28.45700	61.5	35.00211	73.0	41.54722	84.5	48.09233
50.5	- 74157	62.0	- 28668	73.5	- 83179	85.0	- 37690
51.0	29.02614	62.5	- 57125	74.0	42.11636	85.5	- 66147
51.5	- 31071	63.0	- 85582	74.5	- 40093	86.0	- 94604
52.0	- 59528	63.5	36.14039	75.0	- 68550	86.5	49.23061
52.5	- 87985	64.0	- 42496	75.5	- 97007	87.0	- 51518
53.0	30.16442	64.5	- 70953	76.0	43.25464	87.5	- 79975
53.5	- 44899	65.0	- 99410	76.5	- 53921	88.0	50.08432
54.0	- 73356	65.5	37.27867	77.0	- 82378	88.5	- 36889
54.5	31.01813	66.0	- 56324	77.5	44.10835	89.0	- 65346
55.0	- 30270	66.5	- 84781	78.0	- 39292	89.5	- 93803
55.5	- 58727	67.0	38.13238	78.5	- 67749	90.0	51.22260
56.0	- 87184	67.5	- 41695	79.0	- 96206	90.5	- 50717
56.5	32.15641	68.0	- 70152	79.5	45.24663	91.0	- 79174
57.0	- 44098	68.5	- 98609	80.0	- 53120	91.5	52.07631
57.5	- 72555	69.0	39.27066	80.5	- 81577	92.0	- 36088
58.0	33.01012	69.5	- 55523	81.0	46.10034	92.5	- 64545
58.5	- 29469	70.0	- 83980	81.5	- 38491	93.0	- 93002
59.0	- 57926	70.5	40.12437	82.0	- 66948	93.5	53.21459
59.5	- 86383	71.0	- 40894	82.5	- 95405	94.0	- 49916
60.0	34.14840	71.5	- 69351	83.0	47.23862	94.5	- 78373
60.5	- 43297	72.0	- 97808	83.5	- 52319	95.0	54.06830
61.0	- 71754	72.5	41.26265	84.0	- 80776	95.5	- 35287

Salpetersaures Natron.

5 C.c. Normallösung geben 96 C.c. NO_2 = 0,0543529 N.

1 C.c. NO_2 enthält $\frac{0,0543529}{96}$ = 0,000566176 gr. N.

NO_2	Stickstoff.	NO_2	Stickstoff.	NO_2	Stickstoff.	NO_2	Stickstoff.
c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mgr.
50.0	28.30880	62.0	35.10291	73.5	41.61393	85.0	48.12496
50.5	- 59188	62.5	- 38600	74.0	- 89702	85.5	- 40804
51.0	- 87497	63.0	- 66908	74.5	42.18011	86.0	- 69113
51.5	29.15806	63.5	- 95217	75.0	- 46320	86.5	- 97422
52.0	- 44115	64.0	36.23526	75.5	- 74628	87.0	49.25731
52.5	- 72424	64.5	- 51835	76.0	43.02937	87.5	- 54040
53.0	30.00732	65.0	- 80144	76.5	- 31246	88.0	- 82348
53.5	- 29041	65.5	37.08452	77.0	- 59555	88.5	50.10657
54.0	- 57350	66.0	- 36761	77.5	- 87864	89.0	- 38166
54.5	- 85659	66.5	- 65070	78.0	44.16172	89.5	- 67275
55.0	31.13968	67.0	- 93379	78.5	- 44481	90.0	- 95584
55.5	- 42276	67.5	38.21688	79.0	- 72790	90.5	51.23892
56.0	- 70585	68.0	- 49996	79.5	45.01099	91.0	- 52201
56.5	- 98894	68.5	- 78305	80.0	- 29408	91.5	- 80510
57.0	32.27203	69.0	39.06614	80.5	- 57716	92.0	52.08819
57.5	- 55512	69.5	- 34923	81.0	- 86025	92.5	- 37128
58.0	- 83820	70.0	- 63232	81.5	46.14334	93.0	- 65436
58.5	33.12129	70.5	- 91540	82.0	- 42643	93.5	- 93745
59.0	- 40438	71.0	40.19849	82.5	- 70952	94.0	53.22054
59.5	- 68747	71.5	- 48158	83.0	- 99260	94.5	- 50363
60.0	- 97056	72.0	- 76467	83.5	47.27569	95.0	- 78672
60.5	34.25364	72.5	41.04776	84.0	- 55878	95.5	54.06980
61.0	- 53673	73.0	- 33084	84.5	- 84187	96.0	- 35289
61.5	- 81982						

Salpetersaures Natron.

5 C.c. Normallösung geben 96,5 C.c. NO_2 = 0,0543529 N.

1 C.c. NO_2 enthält $\frac{0,0543529}{96,5}$ = 0,000563242 gr. N.

NO_2	Stickstoff.	NO_2	Stickstoff.	NO_2	Stickstoff.	NO_2	Stickstoff.
c. c.	mgr	c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mgr.
50.0	28.16210	62.0	34.92100	74.0	41.67990	85.5	48.15719
50.5	- 44372	62.5	35.20262	74.5	- 96152	86.0	- 43881
51.0	- 72534	63.0	- 48124	75.0	42.24315	86.5	- 72043
51.5	29.00696	63.5	- 76586	75.5	- 52477	87.0	49.00205
52.0	- 28858	64.0	36.04748	76.0	- 80639	87.5	- 28367
52.5	- 57020	64.5	- 32910	76.5	43.08801	88.0	- 56529
53.0	- 85182	65.0	- 61073	77.0	- 36963	88.5	- 84691
53.5	30.13344	65.5	- 89235	77.5	- 65125	89.0	50.12853
54.0	- 41506	66.0	37.17397	78.0	- 93287	89.5	- 41015
54.5	- 69668	66.5	- 45559	78.5	44.21449	90.0	- 69178
55.0	- 97831	67.0	- 73721	79.0	- 49611	90.5	- 97340
55.5	31.25993	67.5	38.01883	79.5	- 77773	91.0	51.25502
56.0	- 54155	68.0	- 30045	80.0	45.05936	91.5	- 53664
56.5	- 82317	68.5	- 58207	80.5	- 34098	92.0	- 81826
57.0	32.10479	69.0	- 86369	81.0	- 62260	92.5	52.09988
57.5	- 38641	69.5	39.14531	81.5	- 90422	93.0	- 38150
58.0	- 66803	70.0	- 42694	82.0	46.18584	93.5	- 66312
58.5	- 94965	70.5	- 70856	82.5	- 46746	94.0	- 94474
59.0	33.23127	71.0	- 99018	83.0	- 74908	94.5	53.22636
59.5	- 51289	71.5	40.27180	83.5	47.03070	95.0	- 50799
60.0	- 79452	72.0	- 55342	84.0	- 31232	95.5	- 78961
60.5	34.07614	72.5	- 83504	84.5	- 59394	96.0	54.07123
61.0	- 35776	73.0	41.11666	85.0	- 87557	96.5	- 35285
61.5	- 63938	73.5	- 39828				

Salpetersaures Natron.

5 C.c. Normallösung geben 97 C.c. NO_2 = 0,0543529 N.

1 C.c. NO_2 enthält $\frac{0,0543529}{97}$ = 0,000560339 gr. N.

NO_2	Stickstoff.	NO_2	Stickstoff.	NO_2	Stickstoff.	NO_2	Stickstoff.
c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mgr.
50.0	28.01695	62.0	34.74101	74.0	41.46508	86.0	48.18915
50.5	- 29711	62.5	35.02118	74.5	- 74525	86.5	- 46932
51.0	- 57728	63.0	- 30135	75.0	42.02542	87.0	- 74949
51.5	- 85745	63.5	- 58152	75.5	- 30559	87.5	49.02966
52.0	29.13762	64.0	- 86169	76.0	- 58576	88.0	- 30983
52.5	- 41779	64.5	36.14186	76.5	- 86593	88.5	- 59000
53.0	- 69796	65.0	- 42203	77.0	43.14610	89.0	- 87017
53.5	- 97813	65.5	- 70220	77.5	- 42627	89.5	50.15034
54.0	30.25830	66.0	- 98237	78.0	- 70644	90.0	- 43051
54.5	- 53847	66.5	37.26254	78.5	- 98661	90.5	- 71067
55.0	- 81864	67.0	- 54271	79.0	44.26678	91.0	- 99084
55.5	31.09881	67.5	- 82288	79.5	- 54695	91.5	51.27101
56.0	- 37898	68.0	38.10305	80.0	- 82712	92.0	- 55118
56.5	- 65915	68.5	- 38322	80.5	45.10728	92.5	- 83135
57.0	- 93932	69.0	- 66339	81.0	- 38745	93.0	52.11152
57.5	32.21949	69.5	- 94356	81.5	- 66762	93.5	- 39169
58.0	- 49966	70.0	39.22373	82.0	- 94779	94.0	- 67186
58.5	- 77983	70.5	- 50389	82.5	46.22796	94.5	- 95203
59.0	33.06000	71.0	- 78406	83.0	- 50813	95.0	53.23220
59.5	- 34017	71.5	40.06423	83.5	- 78830	95.5	- 51237
60.0	- 62034	72.0	- 34440	84.0	47.06847	96.0	- 79254
60.5	- 90050	72.5	- 62457	84.5	- 34864	96.5	54.07271
61.0	34.18067	73.0	- 90474	85.0	- 62881	97.0	- 35288
61.5	- 46084	73.5	41.18491	85.5	- 90898		

Salpetersaures Natron.

5 C.c. Normallösung geben 97,5 C.c. NO_2 = 0,0543529 N.

1 C.c. NO_2 enthält $\frac{0,0543529}{97,5}$ = 0,000557465 gr. N.

NO_2	Stickstoff.	NO_2	Stickstoff.	NO_2	Stickstoff.	NO_2	Stickstoff.
c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c	mgr.
50.0	27.87325	62.0	34.56283	74.0	41.25241	86.0	47.94199
50.5	28.15198	62.5	- 84156	74.5	- 53114	86.5	48.22072
51.0	- 43071	63.0	35.12029	75.0	- 80987	87.0	- 49945
51.5	- 70944	63.5	- 39902	75.5	42.08860	87.5	- 77818
52.0	- 98818	64.0	- 67776	76.0	- 36734	88.0	49.05692
52.5	29.26691	64.5	- 95649	76.5	- 64607	88.5	- 33565
53.0	- 54564	65.0	36.23522	77.0	- 92480	89.0	- 61438
53.5	- 82437	65.5	- 51395	77.5	43.20353	89.5	- 89311
54.0	30.10311	66.0	- 79269	78.0	- 48227	90.0	50.17185
54.5	- 38184	66.5	37.07142	78.5	- 76100	90.5	- 45081
55.0	- 66057	67.0	- 35015	79.0	44.03973	91.0	- 72931
55.5	- 93930	67.5	- 62888	79.5	- 31846	91.5	- 00804
56.0	31.21804	68.0	- 90762	80.0	- 59720	92.0	51.28678
56.5	- 49677	68.5	38.18635	80.5	- 87593	92.5	- 56551
57.0	- 77550	69.0	- 46508	81.0	45.15466	93.0	- 84424
57.5	32.05423	69.5	- 74381	81.5	- 43339	93.5	52.12297
58.0	- 33297	70.0	39.02255	82.0	- 71213	94.0	- 40171
58.5	- 61170	70.5	- 30128	82.5	- 99086	94.5	- 68044
59.0	- 89043	71.0	- 58001	83.0	46.26959	95.5	- 95917
59.5	33.16916	71.5	- 85874	83.5	- 54832	95.0	53.23790
60.0	- 44790	72.0	40.13748	84.0	- 82706	96.0	- 51664
60.5	- 72663	72.5	- 41621	84.5	47.10579	96.5	- 79537
61.0	34.00536	73.0	- 69494	85.0	- 38452	97.0	54.07410
61.5	- 28409	73.5	- 97367	85.5	- 66325	97.5	- 35283

Salpetersaures Natron.

5 C.c. Normallösung geben 98 C.c. NO_2 = 0,0543529 N.

1 C.c. NO_2 enthält $\frac{0,0543529}{98}$ = 0,000554621 gr. N.

NO_2	Stickstoff.	NO_2	Stickstoff.	NO_2	Stickstoff.	NO_2	Stickstoff.
c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mgr.
50.0	27.73105	62.5	34.66381	74.5	41.31926	86.5	47.97471
50.5	28.00836	63.0	- 94112	75.0	- 59657	87.0	48.25202
51.0	- 28567	63.5	35.21843	75.5	- 87388	87.5	- 52933
51.5	- 56298	64.0	- 49574	76.0	42.15119	88.0	- 80664
52.0	- 84029	64.5	- 77305	76.5	- 42850	88.5	49.08395
52.5	29.11760	65.0	36.05036	77.0	- 70581	89.0	- 36126
53.0	- 39491	65.5	- 32767	77.5	- 98312	89.5	- 63857
53.5	- 67222	66.0	- 60498	78.0	43.26043	90.0	- 91589
54.0	- 94953	66.5	- 88229	78.5	- 53774	90.5	50.19320
54.5	30.22684	67.0	37.15960	79.0	- 81505	91.0	- 47051
55.0	- 50415	67.5	- 43691	79.5	44.09236	91.5	- 74782
55.5	- 78146	68.0	- 71422	80.0	- 36968	92.0	51.02513
56.0	31.05877	68.5	- 99153	80.5	- 64699	92.5	- 30244
56.5	- 33608	69.0	38.26884	81.0	- 92430	93.0	- 57975
57.0	- 61339	69.5	- 54615	81.5	45.20161	93.5	- 85706
57.5	- 89070	70.0	- 82347	82.0	- 47892	94.0	52.13437
58.0	32.16801	70.5	39.10078	82.5	- 75623	94.5	- 41168
58.5	- 44532	71.0	- 37809	83.0	46.03354	95.0	- 68899
59.0	- 72263	71.5	- 65540	83.5	- 31085	95.5	- 96630
59.5	- 99994	72.0	- 93271	84.0	- 58816	96.0	53.24361
60.0	33.27726	72.5	40.21002	84.5	- 86547	96.5	- 52092
60.5	- 55457	73.0	- 48733	85.0	47.14278	97.0	- 79823
61.0	- 83188	73.5	- 76464	85.5	- 42009	97.5	54.07554
61.5	34.10919	74.0	41.04195	86.0	- 69740	98.0	- 35285
62.0	- 38650						

Salpetersaures Natron.

5 C.c. Normallösung geben 98,5 C.c. NO_2 = 0,0543529 N.

1 C.c. NO_2 enthält $\frac{0,0543529}{98,5}$ = 0,000551806 gr. N.

NO_2	Stickstoff.	NO_2	Stickstoff.	NO_2	Stickstoff.	NO_2	Stickstoff.
c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mgr.
50.0	27.59030	62.5	34.48787	75.0	41.38545	87.0	48.00712
50.5	- 86620	63.0	- 76377	75.5	- 66135	87.5	- 28302
51.0	28.14210	63.5	35.03968	76.0	- 93725	88.0	- 55892
51.5	- 41800	64.0	- 31558	76.5	42.21315	88.5	- 83483
52.0	- 69391	64.5	- 59148	77.0	- 48906	89.0	49.11073
52.5	- 96981	65.0	- 86739	77.5	- 76496	89.5	- 38663
53.0	29.24571	65.5	36.14329	78.0	43.04086	90.0	- 66254
53.5	- 52162	66.0	- 41919	78.5	- 31677	90.5	- 93844
54.0	- 79752	66.5	- 69509	79.0	- 59267	91.0	50.21434
54.5	30.07342	67.0	- 97100	79.5	- 86857	91.5	- 49024
55.0	- 34933	67.5	37.24690	80.0	44.14448	92.0	- 76615
55.5	- 62523	68.0	- 52280	80.5	- 42038	92.5	51.04205
56.0	- 90113	68.5	- 79871	81.0	- 69628	93.0	- 31795
56.5	31.17703	69.0	38.07461	81.5	- 97218	93.5	- 59386
57.0	- 45294	69.5	- 35051	82.0	45.24809	94.0	- 86976
57.5	- 72884	70.0	- 62642	82.5	- 52399	94.5	52.14566
58.0	32.00474	70.5	- 90232	83.0	- 79989	95.0	- 42157
58.5	- 28065	71.0	39.17822	83.5	46.07580	95.5	- 69747
59.0	- 55655	71.5	- 45412	84.0	- 35170	96.0	- 97337
59.5	- 83245	72.0	- 73003	84.5	- 62760	96.5	53.24927
60.0	33.10836	72.5	40.00593	85.0	- 90351	97.0	- 52518
60.5	- 38426	73.0	- 28183	85.5	47.17941	97.5	- 80108
61.0	- 66016	73.5	- 55774	86.0	- 45531	98.0	54.07698
61.5	- 93606	74.0	- 83364	86.5	- 73121	98.5	- 35289
62.0	34.21197	74.5	41.10954				

Salpetersaures Natron.

5 C.c. Normallösung geben 99 C.c. $NO_2 = 0{,}0543529$ N.

1 C.c. NO_2 enthält $\frac{0{,}0543529}{99} = 0{,}000549019$ gr. N.

NO_2	Stickstoff.	NO_2	Stickstoff.	NO_2	Stickstoff.	NO_2	Stickstoff.
c. c.	mgr.	c. c	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mrg.
50.0	27.45095	62.5	34.31368	75.0	41.17642	87.5	48.03916
50.5	- 72545	63.0	- 58819	75.5	- 45093	88.0	- 31367
51.0	- 99996	63.5	- 86270	76.0	- 72544	88.5	- 58818
51.5	28.27447	64.0	35.13721	76.5	- 99995	89.0	- 86269
52.0	- 54898	64.5	- 41172	77.0	42.27446	89.5	49.13720
52.5	- 82349	65.0	- 68623	77.5	- 54897	90.0	- 41171
53.0	29.09800	65.5	- 96074	78.0	- 82348	90.5	- 68621
53.5	- 37251	66.0	36.23525	78.5	43.09799	91.0	- 96072
54.0	- 64702	66.5	- 50976	79.0	- 37250	91.5	50.23523
54.5	- 92153	67.0	- 78427	79.5	- 64701	92.0	- 50974
55.0	30.19604	67.5	37.05878	80.0	- 92152	92.5	- 78425
55.5	- 47055	68.0	- 33329	80.5	44.19602	93.0	51.05876
56.0	- 74506	68.5	- 60780	81.0	- 47053	93.5	- 33327
56.5	31.01957	69.0	- 88231	81.5	- 74504	94.0	- 60778
57.0	- 29408	69.5	38.15682	82.0	45.01955	94.5	- 88229
57.5	- 56859	70.0	- 43133	82.5	- 29406	95.0	52.15680
58.0	- 84310	70.5	- 70583	83.0	- 56857	95.5	- 43131
58.5	32.11761	71.0	- 98034	83.5	- 84308	96.0	- 70582
59.0	- 39212	71.5	39.25485	84.0	46.11759	96.5	- 98033
59.5	- 66663	72.0	- 52936	84.5	- 39210	97.0	53.25484
60.0	- 94114	72.5	- 80387	85.0	- 66661	97.5	- 52935
60.5	33.21564	73.0	40.0783	85.5	- 94112	98.0	- 80386
61.0	- 49015	73.5	- 35289	86.0	47.21563	98.5	54.07837
61.5	- 76466	74.0	- 62740	86.5	- 49014	99.0	- 35288
62.0	34.03917	74.5	- 90191	87.0	- 76465		

Salpetersaures Natron.

5 C.c. Normallösung geben 99,5 C.c. NO_2 = 0,0543529 N.

1 C.c. NO_2 enthält $\frac{0,0543529}{99,5}$ = 0,000546260 gr. N.

NO_2	Stickstoff.	NO_2	Stickstoff.	NO_2	Stickstoff.	NO_2	Stickstoff.
c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mgr.	c. c.	mgr.
50.0	27.31300	62.5	34.14125	75.0	40.96950	87.5	47.79775
50.5	- 58613	63.0	- 41438	75.5	41.24263	88.0	48.07088
51.0	- 85926	63.5	- 68751	76.0	- 51576	88.5	- 34401
51.5	28.13239	64.0	- 96064	76.5	- 78889	89.0	- 61714
52.0	- 40552	64.5	35.23377	77.0	42.06202	89.5	- 89027
52.5	- 67865	65.0	- 50690	77.5	- 33515	90.0	49.16340
53.0	- 95178	65.5	- 78003	78.0	- 60828	90.5	- 43653
53.5	29.22491	66.0	36.05316	78.5	- 88141	91.0	- 70966
54.0	- 49804	66.5	- 32629	79.0	43.15454	91.5	- 98279
54.5	- 77117	67.0	- 59942	79.5	- 42767	92.0	50.25592
55.0	30.04430	67.5	- 87255	80.0	- 70080	92.5	- 52905
55.5	- 31743	68.0	37.14568	80.5	- 97393	93.0	- 80218
56.0	- 59056	68.5	- 41881	81.0	44.24706	93.5	51.07531
56.5	- 86369	69.0	- 69194	81.5	- 52019	94.0	- 34844
57.0	31.13682	69.5	- 96507	82.0	- 79332	94.5	- 62157
57.5	- 40995	70.0	38.23820	82.5	45.06645	95.0	- 89470
58.0	- 68308	70.5	- 51133	83.0	- 33958	95.5	52.16783
58.5	- 95621	71.0	- 78446	83.5	- 61271	96.0	- 44096
59.0	32.22934	71.5	39.05759	84.0	- 88584	96.5	- 71409
59.5	- 50247	72.0	- 33072	84.5	46.15897	97.0	- 98722
60.0	- 77560	72.5	- 60385	85.0	- 43210	97.5	53.26035
60.5	33.04873	73.0	- 87698	85.5	- 70523	98.0	- 53348
61.0	- 32186	73.5	40.15011	86.0	- 97836	98.5	- 80661
61.5	- 59499	74.0	- 42324	86.5	47.25149	99.0	54.07974
62.0	- 86812	74.5	- 69637	87.0	- 52062	99.5	- 35287

VIII. — Bestimmung des Zuckers in der Rübe.

Temperaturcorrectionen.

Temperatur.	Specif. Gewichte von **1000 bis 1100.** Einfluss von 1° Temperatur.	Temperatur.	Specif. Gewichte von **1000 bis 1100.** Einfluss von 1° Temperatur.
	gr.		gr.
4 à 5	0.02	4 à 18	0.10
4 à 6	0.025	4 à 19	0.11
4 à 7	0.03	4 à 20	0.12
4 à 8	0.035	4 à 21	0.12
4 à 9	0.04	4 à 22	0.13
4 à 10	0.05	4 à 23	0.14
4 à 11	0.05	4 à 24	0.15
4 à 12	0.06	4 à 25	0.15
4 à 13	0.06	4 à 26	0.16
4 à 14	0.07	4 à 27	0.16
4 à 15	0.08	4 à 28	0.17
4 à 16	0.09	4 à 29	0.17
4 à 17	0.10	4 à 30	0.18

Beispiel: Ein Saft zeigt ein specif. Gewicht von 1055 bei einer Temperatur von 22° C., folglich = 22 — 4 = 18.

Der Coëfficient für jeden Grad zwischen 4 und 22 ist 0.13, demnach 18 × 0 13 = 2,3 oder 1055 + 2.3 = 1057.3 bei 4°.

IX. — Bestimmung des Zuckers in der Rübe.

Specifisches Gewicht d. Saftes.	Zucker in 100 C. c.	Specifisches Gewicht d. Saftes.	Zucker in 100 C. c.
1035	6.0	1064	13.6
1036	6.2	1065	13.8
1037	6.4	1066	14.1
1038	6.6	1067	14.3
1039	6.8	1068	14.5
1040	7.0	1069	14.7
1041	7.3	1070	15.0
1042	7.6	1071	15.3
1043	7.9	1072	15.6
1044	8.2	1073	15.9
1045	8.5	1074	16.2
1046	8.8	1075	16.5
1047	9.0	1076	16.8
1048	9.3	1077	17.0
1049	9.5	1078	17.3
1050	9.7	1079	17.5
1051	10.0	1080	17.7
1052	10.3	1081	18.0
1053	10.6	1082	18.3
1054	10.9	1083	18.7
1055	11.2	1084	19.0
1056	11.5	1085	19.3
1057	11.8	1086	19.6
1058	12.0	1087	20.0
1059	12.3	1088	20.3
1060	12.5	1089	20.7
1061	12.8	1090	21 0
1062	13.1	1091	21.5
1063	13.3		

Berlin, Druck von W. Büxenstein.



